

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Juni 2003 (19.06.2003)

PCT

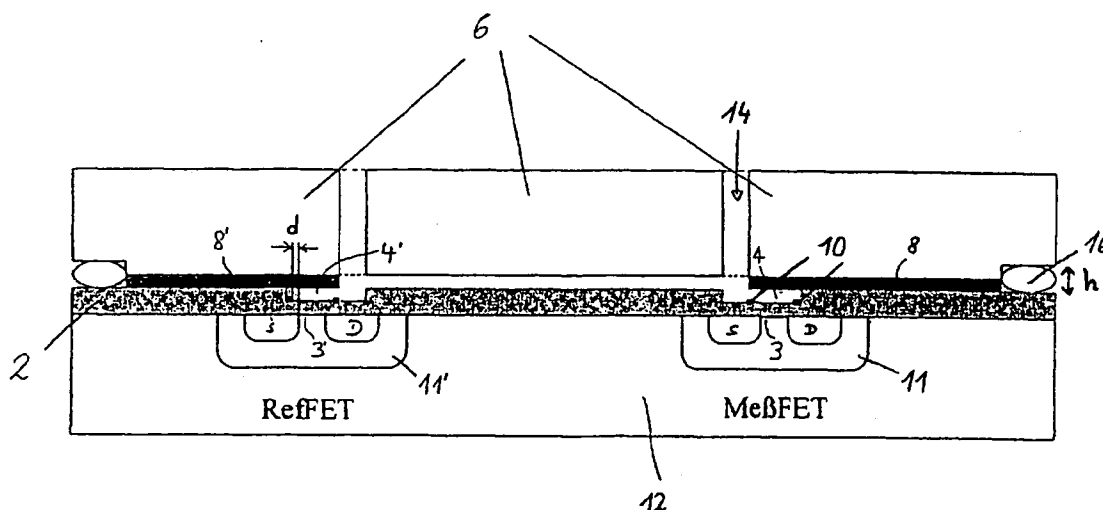
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/050526 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: G01N 27/414 (71) Anmelder und
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14232 (72) Erfinder: EISELE, Ignaz [DE/DE]; Walchstadterstrasse
61, 82057 Icking (DE). ZIMMER, Martin [DE/DE];
Baumstrasse 15, 80469 München (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Dezember 2002 (13.12.2002) (74) Anwälte: TURI, Michael, R., A. usw.; Samson & Partner,
Widenmayerstrasse 5, 80538 München (DE).
(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: GAS SENSOR AND METHOD FOR THE DETECTION OF HYDROGEN ACCORDING TO THE PRINCIPLE OF
WORK FUNCTION MEASUREMENT, AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF SUCH A GAS SENSOR

(54) Bezeichnung: GASSENSOR UND VERFAHREN ZUR DETEKTION VON WASSERSTOFF NACH DEM PRINZIP DER
AUSTRITTSARBEITSMESSUNG, SOWIE EIN VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SOLCHEN GASSENSORS



(57) Abstract: The invention relates to a gas sensor operating according to the principle of work function measurement for detecting hydrogen, hydrogen sulfide, and/or other gases that are chemically similar to hydrogen. The gas sensor comprises a sensitive layer (8), the work function of which is modifiable through adsorption on the sensitive layer of molecules of the gas that is to be detected. The gas sensor comprises a sensitive layer (8) containing platinum and optionally titanium. For example, an intermediate layer containing titanium is disposed between a layer containing platinum (8) and a carrier (6). The invention also relates to a method for producing such a gas sensor and a detection method corresponding thereto.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Gassensor, der nach dem Prinzip der Austrittsarbemessung arbeitet, zur Detektion von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und/oder anderen Gasen, die chemisch ähnlich zu Wasserstoff sind, wobei der Gassensor eine sensitive Schicht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/050526 A2



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(8) umfaßt und durch die Adsorption von Molekülen des zu detektierenden Gases an der sensitiven Schicht die Austrittsarbeit der sensitiven Schicht (8) veränderbar ist. Der Gassensor umfaßt eine sensitive Schicht (8), die Platin und ggf. Titan aufweist. Beispielsweise ist zwischen einer platinhaltigen Schicht (8) und einem Träger (6) eine titanhaltige Zwischenschicht (8') angeordnet. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Herstellen eines derartigen Gassensors und ein entsprechendes Detektionsverfahren.

5

10

Gassensor und Verfahren zur Detektion von Wasserstoff nach dem Prinzip der Austrittsarbeitsmessung, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Gassensors

15

Die Erfindung betrifft einen Gassensor und ein Verfahren zur Detektion von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und/oder anderen Gasen, die chemisch ähnlich zu Wasserstoff sind, nach den Oberbegriffen des Anspruchs 1 bzw. 21. Ein derartiger Gassensor und ein derartiges Verfahren sind z.B. aus der DE 42 39 319 C2 bekannt. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Gassensors.

20

Unter Detektion wird hierbei die Messung der Anwesenheit und/oder der Konzentration des betreffenden Gases verstanden. Da ein solcher Gassensor im allgemeinen zur Untersuchung der Zusammensetzung von Gasen eingesetzt wird, wird im folgenden der Begriff „Gassensor“ verwendet; der Sensor ist aber auch zur Detektion von Substanzen in Flüssigkeiten geeignet.

Wasserstoff (H_2) ist ein farbloses, geruchloses Gas, welches bei Konzentrationen zwischen 4% und 73% in Luft mit dem in Luft enthaltenen Sauerstoff zu einem explosi-

onsfähigen Gemisch wird. Da bei der Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser keine Treibhausgase oder sonstige Schadstoffe freigesetzt werden, bietet sich Wasserstoff als zukünftiger Energieträger z.B. für Kraftfahrzeuge, Flugzeuge, Raketen und andere mobile Anwendungen an. Wasserstoff kann beispielsweise unter Verwendung von Solarenergie aus Wasser gewonnen werden und in Zukunft möglicherweise fossile Energiequellen ersetzen.

Die Verwendung von Wasserstoff als mobiler Energieträger ist jedoch mit Gefahren behaftet, da schon geringe Mengen von aus dem Energiespeicher entwichenem Wasserstoff zu einer Explosion führen können. Um diese Gefahr einzudämmen, könnten zu Kontrollzwecken Gassensoren eingesetzt werden, mit denen die Wasserstoffkonzentration in der Umgebung eines Energiespeichers gemessen wird und somit eventuelle Lecks im Energiespeicher erkennbar sind. Diese müssen aufgrund der schnellen Verdünnung von Wasserstoff in Luft bereits weit unter 4% H_2 -Konzentration ansprechen, z.B. bei 1000 ppm (0,1%). Ebenso ist Wasserstoff ein Leitgas für die Branderkennung.

Als Gassensoren für Wasserstoff werden im Stand der Technik z.B. elektrochemische Zellen verwendet, die jedoch nur eine begrenzte Lebensdauer von typischerweise einem Jahr, einen geringen meßbaren Konzentrationsbereich und hohe Querempfindlichkeiten in Bezug auf andere Gase aufweisen. Des weiteren sind Leitfähigkeitssensoren bekannt, die aus einem gassensitiven Halbleiter bestehen, welcher bei Anlagerung von Wasserstoff seine Leitfähigkeit ändert. Derartige Sensoren benötigen jedoch aufgrund ihrer hohen Arbeitstemperatur von über 200°C eine hohe Heizleistung und sind daher für Anwendungen ungeeignet, deren hoher Energieverbrauch mit den relativ geringen Energiedichten von Batterien über adäquate Zeiträume nicht gedeckt werden kann, z.B. im Handy, Laptop oder im stehenden Auto.

Eine andere Art von Gassensoren, die nach dem Prinzip der Austrittsarbeitsmessung arbeiten, weisen demgegenüber nur einen geringen Energiebedarf auf. Bei derartigen Gassensoren beruht die Detektion darauf, daß Moleküle der zu detektierenden Substanz auf der Oberfläche eines sensitiven Materials adsorbiert werden. Hierdurch ändert sich die Austrittsarbeit des sensitiven Materials und damit das elektrische Potential, was beispielsweise durch eine Feldeffekttransistor (FET)-Struktur gemessen werden kann. Für das sensitive Material kommen prinzipiell alle Materialien vom Isolator bis zum Metall in Frage.

Ein Beispiel für einen derartigen sog. gassensitiven FET (GasFET), wie er z.B. aus der o.g. DE 42 39 319 C2 bekannt ist, ist schematisch in Fig. 2 dargestellt. In einer Feldeffektstruktur 1 befindet sich zwischen einem Sourcebereich S und einem Drainbereich D ein Kanal 3, durch den ein Drainstrom I_{DS} fließen kann. Zwischen einer darauf aufgebracht Passivierungsschicht 2 und der Gateelektrode G befindet sich ein Luftspalt 4, in den das zu untersuchende Gas eindiffundiert oder durch Fremdeinwirkung (z.B. eine Pumpe) eingeströmt wird. Auf ihrer dem Luftspalt 4 zugekehrten Seite ist die Gateelektrode 6 mit einem sensitiven Material 8 überzogen, an das sich Moleküle der zu detektierenden Substanz anlagern. Hierdurch entsteht an der Oberfläche der sensitiven Schicht 8 eine Dipolschicht oder eine chemische Verbindung und damit ein elektrisches Potential, welches über den Luftspalt 4 hinweg die Leitfähigkeit des Kanals 3 und damit den Drainstrom I_{DS} beeinflusst. Aus einer Änderung von I_{DS} kann auf die Änderung der Kontaktspannung und damit auf die Austrittsarbeitsänderung $\Delta\phi$ an der Oberfläche der Schicht 8 geschlossen werden, welche wiederum ein Maß für die Konzentration der zu detektierenden Substanz ist.

Vereinfacht berechnet sich der Drainstrom aus:

$$I_{DS} = \mu C W/L (U_G - (U_T + \Delta\phi)) U_{DS},$$

wobei μ die Elektronenbeweglichkeit im Kanal, C die Kapazität zwischen Gate G und Kanal 3, W/L das Weite-zu-Länge-Verhältnis des Kanals, U_G die Gatespannung, U_T die Einsatzspannung, $\Delta\phi$ die Kontaktpotentialänderung, $\Delta\phi$ mal die Elementarladung e die Austrittsarbeitsänderung und U_{DS} die Spannung zwischen Source und Drain (Drainspannung) ist. Wird beispielsweise die Änderung des Drainstroms I_{DS} bei Gasbeaufschlagung als Sensorsignal gemessen, ergibt dies ein Maß für die Konzentration der zu detektierenden Substanz.

Die für die Herstellung von GasFET's benötigten Halbleiterbauteile sind bei Massenfertigung äußerst kostengünstig herzustellen.

Es sind unterschiedliche Bauarten von GasFETs bekannt. Der gezeigte Gassensor mit einem Luftspalt 4 zwischen Gate G und der Passivierungsschicht 2 über einem Kanal wird im allgemeinen als Suspended Gate FET (SGFET) bezeichnet. Aus der DE 42 39 319 C2 ist bekannt, einen SGFET aus zwei Bauteilen, nämlich einem Substrat mit einer Feldeffektstruktur ohne Gate und einer darauf aufgesetzten Gatestruktur herzustellen

(Hybrid Suspended Gate FET, HSGFET). Umgekehrt ist es auch möglich, einen vorgefertigten CMOS-Transistor in Flip-Chip-Technik auf einem Substrat zu montieren, auf dem die Gateelektrode und die sensitive Schicht aufgebracht sind, wie in der DE 198 14 857 A1 beschrieben (Hybrid Flip Chip FET, abgekürzt HFC-FET). Die Kontaktierung und Fixierung erfolgt über einen leitfähigen Kleber. Ein etwas anderer Aufbau ist aus der DE 43 33 875 bekannt. Hier liegt die sensitive Schicht nicht direkt über dem Kanal des FETs, sondern ist räumlich von diesem getrennt, nämlich auf einer Verlängerung der Gateelektrode des Transistors angeordnet. Die durch die Adsorption von Molekülen an der sensitiven Schicht hervorgerufenen Potentialänderungen werden über die verlängerte Gateelektrode kapazitiv in den Kanalbereich gekoppelt (Capacitive Controlled FET, abgekürzt CCFET). Dieser Aufbau hat den Vorteil, daß die Gatekapazität C größer ist als beim SGFET, da zwischen Kanal und Gate kein Luftspalt vorhanden ist, so daß die gemessene Änderung des Drainstroms und damit das Sensorsignal gemäß obiger Formel größer ist als z.B. bei einem SGFET mit ansonsten gleichen Parametern.

Vor der Entwicklung von gassensitiven FETs mit Luftspalt (Suspended Gate FETs) wurde die direkt über dem Kanal angeordnete Gate-Elektrode aus einem für das zu detektierende Gas durchlässigen sensitiven Material gefertigt. Die Änderung der Austrittsarbeit tritt dabei durch das Lösen des Gases in der sensitiven Schicht ein. Aus I. Lundstrom, "A Hydrogen-Sensitive MOS Field Effecting Transistor" *Applied Physics Letters* 26, 55-57, 1975 ist z.B. ein solcher Sensor mit einer Palladiumschicht zur Detektion von Wasserstoff bekannt. Da der Wasserstoff bei diesem Sensor jedoch erst im Palladiumfilm gelöst werden muß, bevor ein Sensorsignal ausgelöst wird, sind die Ansprechzeiten relativ lang. Desweiteren ist als sensitives Material für Wasserstoff auch Iridium bekannt, welches ebenfalls lange Ansprechzeiten aufweist.

Austrittsarbeitsänderungen können alternativ zu einem GasFET auch mittels der Kelvin-Methode ("Vibrating Capacitor Method") gemessen werden. Hierbei wird ein Schwinger (z.B. ein Metallplättchen) mittels eines Piezoelementes zu Schwingungen angeregt. Am Ende des Schwingers ist eine Kondensatorplatte angebracht, die mit einem gassensitiven Material beschichtet ist und einer zweiten, anders beschichteten, Kondensatorplatte gegenüberliegt. Durch die Schwingung der Kondensatorplatten wird ein Wechselstrom erzeugt, welcher von der Differenz der Austrittsarbeiten an den beiden Kondensatorplatten abhängt.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, einen preiswerten und langlebigen Gassensor und ein kostengünstiges Verfahren bereitzustellen, mit denen Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und andere Gase, die chemisch ähnlich zu Wasserstoff sind, mit kurzen Ansprechzeiten und über einen weiten Konzentrationsbereich detektiert werden können. Ein weiteres Ziel ist es, ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung eines derartigen Gassensors bereitzustellen.

Die Erfindung stellt hierzu einen Gassensor zur Detektion von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und/oder anderen Gasen, die chemisch ähnlich zu Wasserstoff sind, bereit, der nach dem Prinzip der Austrittsarbemessung arbeitet, wobei der Gassensor eine sensitive Schicht umfaßt und durch die Adsorption von Molekülen des zu detektierenden Gases an der sensitiven Schicht die Austrittsarbeit der sensitiven Schicht veränderbar ist. Der Gassensor umfaßt eine sensitive Schicht, die Platin aufweist.

Weiterhin stellt die Erfindung ein Verfahren zur Detektion von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und/oder anderen Gasen bereit, die chemisch ähnlich zu Wasserstoff sind, bei welchem die durch die Adsorption des Gases an einer sensitiven Schicht bewirkte Änderung der Austrittsarbeit gemessen wird. Die sensitive Schicht weist wiederum Platin auf.

Schließlich stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Hybrid Suspended Gate FETs (HSGFETs) mit den folgenden Schritten bereit: (a) Herstellen einer Feldefektstruktur (MeßFET oder Meßtransistor) mit einem Kanal zwischen einem Source- und einem Drainbereich; (b) Aufbringen einer platinhaltigen Schicht auf einen Träger; (c) Aufsetzen des Trägers auf die Feldeffektstruktur, so daß die Platinschicht dem Kanal zugewandt ist und zwischen beiden ein Luftspalt besteht.

Platin ist ein Edelmetall, an dessen Oberfläche z.B. ungesättigte organische Verbindungen leicht gebunden werden, was die hervorragenden Katalysatoreigenschaften von Platin erklärt. Aufgrund seiner Oberflächenaktivität spricht Platin auch bei Raumtemperaturen schnell auf Wasserstoff-Konzentrationsänderungen an, weist aber dennoch eine relativ geringe Sensitivität für Feuchte auf. Des weiteren können Platinschichten einfach und damit kostengünstig hergestellt werden. Für die sensitive Schicht des Gassensors kann Platin sowohl rein also auch in Legierungen verwendet werden.

Bevorzugt weist die sensitive Schicht außerdem Titan auf. Hierzu kann eine einzige Schicht aus einer Titan-Platin-Legierung verwendet werden, vorzugsweise ist jedoch zwischen einer platinhaltigen Schicht und einem Träger eine titanhaltige Zwischenschicht angeordnet. Der Träger ist beispielsweise eine Kondensatorplatte einer Kelvin-Sonde oder die Gateelektrode eines SGFET's. Die titanhaltige Zwischenschicht erleichtert die Haftung der platinhaltigen Schicht auf dem Träger. Da Titan gegen Wasserstoff inert ist, stellen titanhaltige Materialien einen guten Untergrund für dünne Platinschichten dar, da durch die Platinschicht diffundierter Wasserstoff dann am Untergrund nicht reagiert. Daher eignen sich Titan und Titanlegierungen auch für die nicht-sensitive Schicht in einem ReferenzFET zur Referenzierung des Sensorsignals (siehe unten).

In den bevorzugten Ausführungsformen ist der Gassensor als GasFET ausgebildet, der die im folgenden beschriebenen Zusatzfunktionen zur Unterdrückung von Störeinflüssen z.B. durch Temperaturschwankungen und Feuchte aufweist.

Zum einen hat sich gezeigt, daß die Gatespannung U_G bei hohen Luftfeuchten stark driftet. Dies hat darin seine Ursache, daß sich auf der Oberfläche der Passivierungsschicht 2 und/oder der sensitiven Schicht 8 ein Feuchtefilm bildet, in dem zwischen Gebieten unterschiedlichen Potentials ein Kriechstrom fließen kann. Ein derartiger Stromfluß zwischen Gate und Kanal, ebenso wie eine Potentialänderung des Feuchtefilms, beeinflussen den Drainstrom im direkt darunterliegenden Kanal stark, da der Effekt ohne Luftspalt und daher über eine hohe Kapazität in den Kanal einkoppelt. Wie die in Fig. 3 dargestellte Messung des Drainstroms in einem SGFET gemäß Stand der Technik bei Luftfeuchten von abwechselnd 0% und zwischen 10% und 90% zeigt, driftet die Baseline des Sensorsignals (hier die Gatespannung U_G) bei Feuchten von über etwa 40% so stark, daß eine Konzentrationsmessung nicht mehr möglich ist.

Zweitens sind die Elektronenbeweglichkeit μ im Kanal 3 und die Einsatzspannung U_T der Feldeffektstruktur 1 stark temperaturabhängig, so daß der Drainstrom I_{DS} mit steigender Temperatur stark abnimmt, wie die in Fig. 4 dargestellte Messung des Drainstroms in einem SGFET gemäß Stand der Technik bei Temperaturen zwischen -5°C und 65°C zeigt. Die Empfindlichkeit der Gatespannung von der Temperatur kann bis zu einem Volt/K betragen. Das heißt, daß bereits bei einer Temperaturänderung von einem Grad eine Signaländerung entsteht, die einer starken Gasbeaufschlagung gleichkommt. Für den Betrieb im Temperaturbereich zwischen 0 und 60°C , der für die mei-

sten Anwendungen benötigt wird, ist dies ungenügend. Um den Einfluß der Austritts-
arbeitsänderung auf I_{DS} überhaupt noch messen zu können, müßte der Sensor auf eine
konstante Temperatur geheizt werden, was den Vorteil des geringen Energiebedarfs
derartiger Sensoren zunichte macht.

5

Ein weiterer Störeffekt bei Gassensoren nach dem Prinzip der Austrittsarbeitsmessung
sind sogenannte Querempfindlichkeiten, d.h. die sensitive Schicht spricht nicht nur auf
eine einzige Substanz an. Hierbei fällt insbesondere die durch die Adsorption von Was-
ser verursachte Austrittsarbeitsänderung ins Gewicht, da bei Raumtemperatur stets
hohe Luftfeuchten vorliegen, die Feuchtekonzentration also in der Regel um ein Vielfa-
ches höher ist als die der zu detektierenden Substanzen.

10

Zur Unterdrückung der Störeffekte aufgrund von Temperaturschwankungen weist der
Gassensor vorzugsweise eine erste Feldeffektstruktur mit einem Kanal zwischen einem
Source- und einem Drainbereich (MeßFET); und eine erste Gateelektrode mit einer
sensitiven Schicht auf, wobei durch eine Änderung der Austrittsarbeit der sensitiven
Schicht, z.B. durch die Adsorption von Wasserstoffmolekülen an der sensitiven Schicht,
der Drainstrom im Kanal des MeßFETs beeinflußbar ist. Außerdem weist der Gassen-
sor eine zweite Feldeffektstruktur mit einem Kanal zwischen einem Source- und einem
Drainbereich (ReferenzFET oder Referenztransistor) zur Referenzierung des Tempe-
raturganges des Drainstroms des MeßFETs auf.

15

20

Diesem Aufbau liegt die Erkenntnis zugrunde, daß der Temperaturgang des Sensorsig-
nals im wesentlichen durch den Temperaturgang der Elektronenbeweglichkeit μ und
der Einsatzspannung U_T zustande kommt, also seine Ursache im Kanal der Feldeffek-
struktur hat. Da der Drainstrom im Kanal eines ReferenzFETs den gleichen Tempera-
tureinflüssen ausgesetzt ist wie der im MeßFET, läßt sich der Temperatureffekt also
durch einen Vergleich zwischen den beiden Strömen aus dem gemessenen Sensorsig-
nal eliminieren. Der Sensor kann daher in beliebigen Temperaturbereichen (prinzipiell
zwischen ca. -60 und 200°C) betrieben werden und braucht nicht auf eine konstante
Temperatur geheizt zu werden.

25

30

Der ReferenzFET ist vorzugsweise technologisch, elektrisch und geometrisch gleich
aufgebaut wie der MeßFET und kann auf einem gemeinsamen Substrat mit diesem
hergestellt werden, so daß sich für die Temperaturreferenzierung kaum Mehrkosten bei
der Herstellung ergeben.

35

Gemäß einer Ausführungsform ist der Drainstrom im Kanal des ReferenzFETs nicht durch eine Gateelektrode beeinflussbar; d.h. bei einem SGFET ist der Kanal des ReferenzFETs nicht von einer Gateelektrode überdacht, oder der Luftspalt über dem Kanal des ReferenzFETs ist gegenüber dem Luftspalt über dem MeßFET so stark verbreitert, daß der die Leitfähigkeit des Kanals praktisch nicht mehr durch eine Austrittsarbeitänderung an der Gateelektrode beeinflusst wird. Dieser Aufbau hat den Vorteil, daß der Drainstrom im Kanal des ReferenzFETs nicht von eventuellen Störeffekten an einer Gateelektrode, sondern nur von der Temperatur abhängt.

Gemäß einer anderen bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform ist der Drainstrom im Kanal des ReferenzFETs jedoch durch eine Änderung der Austrittsarbeit einer zweiten Gateelektrode beeinflussbar, die ein gegenüber der zu detektierenden Substanz nicht-sensitives Material enthält. Nicht-sensitiv bedeutet, daß das Material auf die zu detektierende Substanz zumindest wesentlich weniger anspricht als das sensitive Material Platin. Vorzugsweise weisen das sensitive Material der ersten und das nicht-sensitive Material der zweiten Gateelektrode jedoch in etwa die gleichen Querempfindlichkeiten, also Sensitivitäten gegenüber anderen Substanzen, auf. Dies hat den großen Vorteil, daß durch die Referenzierung mit dem ReferenzFET nicht nur der Temperatureinfluß, sondern auch die Einflüsse von Querempfindlichkeiten eliminiert werden, da beide Transistoren diesen Störungen gleichermaßen ausgesetzt sind. Insbesondere ist es vorteilhaft, für die nicht-sensitive Schicht ein Material zu wählen, das in etwa gleich stark auf Luftfeuchte anspricht wie Platin.

Für das nicht-sensitive Material in der Gateelektrode des ReferenzFETs wird daher vorzugsweise Titan verwendet, da Titan gegenüber vielen Gasen inert ist und Platin und Titan beide etwa die gleiche Sensitivität für Feuchte und Ammoniak aufweisen. Alternativ kann auch Siliziumnitrid verwendet werden

Besonders bevorzugt sind das sensitive und das nicht-sensitive Material auf einer gemeinsamen Gatestruktur aufgebracht. Die Gatestruktur ist z.B. ein Substrat aus Silizium oder Siliziumcarbid, welches zur Herstellung eines SGFET's auf eine Feldeffektstruktur aufgesetzt wird. Vorteil des Siliziumsubstrats ist seine glatte Oberfläche. Vor dem Aufsetzen wird die Gatestruktur vorzugsweise zunächst insgesamt mit einem titanhaltigen Material beschichtet, und im Bereich des Kanals des MeßFETs daraufhin auf die titanhaltige eine platinhaltige Schicht aufgebracht. Abgesehen von der allgemeinen Ein-

fachheit in der Herstellung hat dies den besonderen Vorteil, daß die titanhaltige Schicht für die sensitive Platinschicht als Haftvermittler dient. Ohne eine derartige Zwischenschicht haftet Platin schlecht auf Silizium.

- 5 In einigen Ausführungsbeispielen weisen der Meß- und der ReferenzFET jeweils einen gemeinsamen Drain- oder einen gemeinsamen Source-Bereich auf. Vorzugsweise sind die Drain- und Source-Bereiche der beiden Transistoren jedoch räumlich voneinander getrennt, so daß diese einander möglichst nicht beeinflussen. Beispielsweise sind sie in zwei getrennten Dotierwannen eines Siliziumsubstrats untergebracht.

10

In einer besonders einfach herstellbaren Ausführungsform besteht die Gatestruktur gänzlich aus einem platinhaltigen Material, z.B. aus Platin.

15

Besonders bevorzugt wird die Temperaturreferenzierung mithilfe einer Sensorschaltung durchgeführt, mit der die Differenz zwischen den Drainströmen des Meß- und des ReferenzFETs durch eine Nachregelung der Spannung U_G an der Gateelektrode des MeßFETs konstant gehalten wird. Alternativ wird nicht die Differenz, sondern eine andere lineare Kombination dieser Ströme konstant gehalten, beispielsweise wird der Drainstrom des MeßFETs mit einem konstanten Faktor von z.B. 1,5 skaliert, bevor er von dem Drainstrom des ReferenzFETs abgezogen wird. Durch eine derartige Skalierung können bauliche Unterschiede zwischen den beiden Transistoren ausgeglichen werden, so daß im Design des Gassensors größere Freiheiten gegeben sind und die zulässigen Fertigungstoleranzen größer sind. Die genannte Nachregelung der Gatespannung U_G hat außerdem gegenüber einer direkten Messung des Drainstroms I_{DS} den Vorteil, daß die Größe der Nachregelung von U_G direkt der Kontaktspannungsänderung $\Delta\phi$ entspricht. Außerdem weist der Gasraum über dem Kanal hierdurch stets das gleiche Potential auf (wie $I_{DS}=\text{konst.}$ zeigt), und damit werden mögliche Driften aufgrund von wechselnden Potentialen über dem Kanal ausgeschlossen.

20

25

30

Zur Kompensierung der o.g. Störeffekte aufgrund von Luftfeuchte ist der Kanal des MeßFETs vorzugsweise von einer sogenannten Guardelektrode zum Schutz vor elektrischen Störeinflüssen umgeben.

35

Die Guardelektrode verhindert beispielsweise die Einstrahlung von Kriechströmen und kapazitiven Störungen, und sie verhindert Vorgänge des Ladungsausgleichs auf der Oberfläche. Insbesondere können bei hoher Luftfeuchtigkeit durch die Ausbildung eines

Feuchteffilms auf der Passivierungsschicht des FETs und auf der sensitiven Schicht Kriechströme auf den Oberflächen fließen, welche die elektrische Leitfähigkeit des Kanals beeinflussen. Eine Verfälschung des Meßergebnisses wäre die Folge. Die Guardelektrode, die beispielsweise auf konstantem Potential gehalten wird, unterbricht diesen Ladungsaustausch, und der Feuchteeinfluß wird zumindest erheblich verringert.

Besonders bevorzugt werden die beiden o.g. Lösungsvorschläge miteinander kombiniert, also der Gassensor sowohl mit einem ReferenzFET als auch mit Guardelektrode(n) ausgestattet, um sowohl Feuchte- als auch Temperatureinflüsse zu kompensieren. Ein derartiger Sensor liefert auch bei Raumtemperaturen reproduzierbare Signale und braucht daher nicht beheizt zu werden, um die Temperatur konstant zu halten und/oder die Luftfeuchte zu reduzieren. Der Gassensor hat daher im Betrieb nur einen geringen Energiebedarf im Micro- bis Milliwattbereich, ist in der Herstellung günstig und daher für mobile und batteriegespeiste Anwendungen hervorragend geeignet.

Die Guardelektrode bildet vorzugsweise einen geschlossenen Ring (Guard-Ring) um den Kanal des MeßFETs. Wenn vorhanden, ist bevorzugt auch der ReferenzFET mit einer eigenen Guardelektrode oder einem Guard-Ring ausgestattet. Alternativ kann auch eine einzige Guardelektrode beide Kanäle umgeben.

Die Guardelektrode besteht auf einem leitfähigen Material, vorzugsweise einem Metall, z.B. Aluminium, Platin oder Gold, und kann durch ein beliebiges Dünnschichtverfahren auf eine Isolator- oder Passivierungsschicht auf der Feldeffektstruktur aufgebracht werden, z. B. durch elektrochemische Abscheidung, Sputtern = Kathodenstrahl-Zerstäuben, reaktives Sputtern, Aufdampfen, Aufschleudern, Sublimation, Epitaxie oder Aufsprühen. Beim Sputtern werden Ionen in einem Vakuum beschleunigt und als Strahl auf ein Target gelenkt, wodurch Atome aus dem Target herausgeschossen werden und sich als homogene, kompakte Schicht auf der zu beschichtenden Oberfläche abscheiden. Die Dicke der so hergestellten Guardelektrode beträgt z.B. zwischen 10 und 500 nm.

Bevorzugt ist in der Isolator- oder Passivierungsschicht um den Kanal herum eine Stufe eingelassen, auf der die Guardelektrode angeordnet ist. Diese Anordnung bietet sich insbesondere dann an, wenn in der die Feldeffektstruktur überziehenden Passivierungsschicht über dem Kanal eine Vertiefung angeordnet ist und die Stufe in die Sei-

tenwände der Vertiefung integriert ist. Bei einem SGFET kann eine Vertiefung in der Passivierungsschicht als Abstandhalter für die Gateelektrode dienen.

Vorteilhaft ist der von der Guardelektrode umschlossene Bereich jeweils möglichst klein, damit innerhalb dieses Bereichs keine Aufladungen entstehen oder Kriechströme fließen können. Demnach sollte die Guardelektrode also möglichst nahe an den Kanal gelegt werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß das Potential der Guardelektrode – wenn diese z.B. auf einem konstanten Potential gehalten wird – einen störenden Einfluß auf den Drainstrom im Kanal ausüben kann. Bevorzugt ist die Guardelektrode daher so weit von dem jeweiligen Kanal beabstandet, daß der Drainstrom im Kanal nicht wesentlich durch das Potential der Guardelektrode beeinflusst wird. Vorzugsweise beträgt der Abstand 1 bis 15 μm , z.B. ca. 5 μm .

Eine weitere bevorzugte Möglichkeit, um auszuschließen, daß das Potential der Guardelektrode einen Störeffekt auf den Drainstrom im Kanal ausübt, besteht darin, das Potential der Guardelektrode dem Potential der Gateelektrode des MeßFETs gleichzusetzen. Auf diese Weise bestehen zwischen Gate- und Guardelektrode zu keinem Zeitpunkt Potentialunterschiede und somit im Luftspalt keine durch die Guardelektrode erzeugten elektrischen Felder, die einen Kriechstrom auslösen könnten. Eine andere Möglichkeit ist, die Guardelektrode auf konstantes Potential zu legen, z.B. 0V (Masse)

Der Gassensor der vorliegenden Erfindung kann sowohl als Kelvin-Sonde, als Suspended Gate FET (SGFET), oder als Capacitive Controlled FET (CCFET) ausgebildet sein. Insbesondere beim SGFET sind die Kanäle des Meß- und ggf. des ReferenzFETs vorzugsweise mäanderförmig, d.h. der Bereich zwischen Source- und Drainbereichen ist in der Ebene parallel zur Passivierungsschicht schlangenförmig. Hierdurch wird bei platzsparender Ausnutzung der Substratfläche ein günstiges Weite-Länge-Verhältnis W/L des Transistors von beispielsweise 10'000 erreicht, so daß ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis erreichbar ist. Beim CCFET ist eine derartige Verbreiterung des Kanals nicht unbedingt notwendig, da die durch die Austrittsarbeitsänderung hervorgerufene Potentialänderung hier nicht über einen Luftspalt übertragen wird und daher mit größerer Kapazität C in den Kanal einkoppelt. Bevorzugt wird ein alternativer Aufbau des CCFETs verwendet, bei dem die verlängerte Gateelektrode, durch die die Potentialänderung am sensitiven Material elektrisch in den Kanal des MeßFETs eingekoppelt wird, gänzlich von einer Passivierungsschicht bedeckt und daher weniger Störeinflüssen ausgesetzt

ist. Hierdurch werden Spannungsschwankungen ("Floaten") der Gateelektrode verringert.

Vorzugsweise sind die sensitive Schicht und ggf. die titanhaltige Zwischenschicht als
5 Dünnschichten ausgebildet. Die Schichten werden z.B. durch elektrochemische Abscheidung, Sputtern, reaktives Sputtern, Aufdampfen, Aufschleudern, Sublimation, Epitaxie oder Aufsprühen auf den Träger aufgebracht, wodurch Schichten mit ca. 10-500 nm Schichtdicke erstellbar sind. Alternativ kann jedoch auch Dickschichttechnik verwendet werden, z.B. werden hierzu Platin- bzw. Titanatome in eine Polymerschicht
10 eingebracht.

Der Gassensor wird bevorzugt in einer Anwendung, bei denen ein niedriger Leistungsverbrauch von Bedeutung ist, verwendet, z.B. einem Kraftfahrzeug im Ruhezustand oder bei Systemen, bei denen die Funktionsfähigkeit bei Ausfall der Netzversorgung
15 gewährleistet werden muß. Dabei ist auch gedacht, das Signal des Sensors per Funk an eine Überwachungsstation zu übertragen. Der Gassensor zeichnet sich gegenüber bekannten Sensoren zur Wasserstoffdetektion nämlich durch einen äußerst geringen Energiebedarf aus und eignet sich daher auch zum Batteriebetrieb. Die Explosions-Schutzbedingungen sind bei einem Sensor, der wie der Gassensor bei Raumtempera-
20 tur oder nur leicht darüber arbeitet, ebenfalls viel leichter und billiger zu erfüllen. Beispielsweise kann der Gassensor in einem Kraftfahrzeug mit Wasserstoff als Treibstoff dazu eingesetzt werden, Lecks im Energiespeicher zu detektieren. Typische zu detektierende Konzentrationen sind dann 100 ppm bis 4% Wasserstoffkonzentration. Des weiteren kann der Gassensor auch zur Lecksuche in Ultrahochvakuumanlagen ver-
25 wendet werden. Hierzu wird die Anlage mit Wasserstoff gefüllt, und typische Lecks ergeben eine Gaskonzentration von um die 10 ppm. Auch hier ist ein tragbares Gerät mit geringer Leistungsaufnahme von Vorteil. Eine weitere Anwendung liegt z.B. bei mit Öl gekühlten Hochspannungstransformatoren. Bei diesen kann sich im Öl z.B. bei einem Funkenüberschlag Wasserstoff von Methan abspalten. Der Wasserstoff kann bei ent-
30 sprechend hoher Konzentration zu einer Explosion des Transformators führen. Hier eignet sich der Sensor zur Überwachung des Wasserstoffgehalts.

Die Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen und der beiliegenden Zeichnung näher erläutert. In der Zeichnung zeigen:

- Fig. 1 ein schematisches Schnittbild durch einen Gassensor gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel;
- 5 Fig. 2 ein schematisches Schnittbild durch einen Gassensor in SGFET-Bauart gemäß dem Stand der Technik;
- Fig. 3 ein Diagramm des Drainstroms bei einem Gassensor gemäß Stand der Technik bei verschiedenen relativen Luftfeuchten;
- 10 Fig. 4 ein Diagramm des Drainstroms bei einem Gassensor gemäß Stand der Technik in Abhängigkeit von der Temperatur;
- Fig. 5 eine schematische Draufsicht auf ein Ausführungsbeispiel einer Feldeffektstruktur;
- 15 Fig. 6 ein Prinzipschaltbild einer Sensorschaltung;
- Fig. 7a,b schematische Schnittbilder eines zweiten Ausführungsbeispiels eines Gassensors;
- 20 Fig. 8 ein schematisches Schnittbild eines dritten Ausführungsbeispiels eines Gassensors;
- Fig. 9 ein Diagramm des Drainstroms bei einem Gassensor mit Guardelektrode und bei einem Gassensor mit Guardelektrode und ReferenzFET bei verschiedenen relativen Luftfeuchten;
- 25 Fig. 10 ein Diagramm der Drainströme im Referenz- und im MeßFET und deren Differenz bei einem Gassensor mit Temperaturreferenzierung in Abhängigkeit von der Temperatur;
- 30 Fig. 11 ein Diagramm des Sensorsignals U in Abhängigkeit von der anliegenden Wasserstoffkonzentration;
- 35 Fig. 12 ein Diagramm des Sensorsignals U gegen die Zeit t bei unterschiedlichen anliegenden Wasserstoff-Partialdrücken p ;

Fig. 13 ein Balkendiagramm der Austrittsarbeitänderung von Platin bei Beaufschlagung mit verschiedenen Gasen bei Raumtemperatur und bei 130 °C.

5 Fig. 14a, b schematische Schnittbilder eines vierten Ausführungsbeispiels eines Gassensors während der Herstellung (a) und in fertigem Zustand (b);

Fig. 15 Strom-Spannungskennlinien einer Feldeffektstruktur der Fig. 8 bei verschiedenen Spannungen U_k .

10

Funktionsgleiche oder -ähnliche Teile sind in der Zeichnung mit gleichen Bezugszeichen gekennzeichnet.

15

Fig. 1 zeigt einen erfindungsgemäßen GasFET in Suspended-Gate-Bauart, der sowohl mit Temperaturreferenzierung durch einen ReferenzFET (RefFET), als auch mit Guardelektroden 10 ausgestattet ist. Für die sensitive Schicht 8 des MeßFETs (MeßFET) wurde in diesem Beispiel Platin und für die nicht-sensitive Schicht 8' des ReferenzFETs Titan verwendet, so daß der Gassensor auf Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und andere Substanzen, die chemisch ähnlich zu Wasserstoff sind, anspricht. Die Titanschicht 20 8' bedeckt die gesamte Unterseite einer Gatestruktur 6, und im Bereich über dem MeßFET ist auf der Titanschicht eine sensitive Platinschicht 8 aufgebracht.

25

Der MeßFET und der ReferenzFET sind in zwei getrennten, z.B. p-dotierten Wannen 11 und 11' in einem Siliziumsubstrat 12 angeordnet. Zwischen den entsprechend n⁺-dotierten Source- S und Drainbereichen D des MeßFET und des RefFET verläuft in der p-dotierten Wanne 11, 11' jeweils ein Kanal 3, 3'. Die Anordnung der beiden Feldeffektstrukturen in getrennten Wannen 11, 11' hat den Vorteil, daß die FETs sich elektrisch gegenseitig nicht beeinflussen können. Insbesondere kann zwischen den Transistoren kein Strom fließen, da sich an den Grenzen der Wannen 11, 11' zum Substrat 12 Sperschichten bilden. Zudem können die Feldeffektstrukturen z.B. durch Anlegen einer Spannung an die Wannen 11, 11' gezielt in ihren elektrischen Eigenschaften, insbesondere ihrer Einsatzspannung U_T , beeinflußt werden.

30

35

Auf das Substrat 12 ist eine Passivierungsschicht 2 aufgebracht, die die Feldeffektstrukturen einerseits elektrisch isoliert und andererseits vor Umwelteinflüssen wie z.B. Oxidation schützt. Zur Passivierung wird vorzugsweise Siliziumnitrid verwendet, da es

gegenüber den meisten Substanzen inert ist, also bei Gasbeaufschlagung keine eigene Austrittsarbeitsänderung zeigt. Über den Kanälen 3, 3' sind in der Passivierungsschicht 2 Vertiefungen angeordnet, die jeweils von einem Teil der Gatestruktur 6 (auch Sensordeckel genannt) überdacht sind und dadurch die Luftspalte 4, 4' bilden. Im Bereich der Vertiefungen ist die Passivierungsschicht 2 nur wenige Mikrometer dick, und der Abstand zwischen Passivierungsschicht 2 und Gatestruktur 6 (Luftspalthöhe) beträgt ca. 1-3µm. Die Gatestruktur 6 bildet hier als ganzes die Gateelektrode G und ist beispielsweise aus hochdotiertem Silizium oder einem gut leitenden Metall gefertigt. In den Bereichen, die den Kanälen der Transistoren gegenüberliegen, ist die Gatestruktur 6 auf ihren Unterseite beim MeßFET mit einer Platinschicht 8 und beim RefFET mit einer Titanschicht 8' beschichtet.

Das zu untersuchende Gas bzw. die zu untersuchende Flüssigkeit gelangt zu den Luftspalten 4, 4' über die Gaseinlässe 14 in der Gatestruktur. In anderen (nicht gezeigten) Beispielen erstrecken sich die Luftspalte 4, 4' bis zum Rand der Gatestruktur 6, so daß das Medium von der Seite zugeführt werden kann. Trotz der geringen Luftspalthöhe von nur 1 bis 3 µm findet hierbei durch Diffusion ein Gasaustausch in weniger als einer Sekunde statt.

Im dargestellten Beispiel liegt die Gatestruktur 6 direkt auf dem Substrat 12 auf und die Luftspalte 3, 3' werden durch Vertiefungen in der Passivierungsschicht 2 realisiert; in anderen Ausführungsbeispielen werden hierzu Abstandhalter mit einer entsprechenden Höhe von 1 bis 3 µm verwendet.

Zur Herstellung des dargestellten Sensors werden das Substrat 12 mit den Feldeffektstrukturen und die Gatestruktur 6 zunächst separat aus Silizium-Wafern hergestellt. Das Gate kann auch aus einem anderen Material, z.B. Kunststoff hergestellt werden. Die Wannen 11, 11' und die S- und D-Bereiche werden durch ein mikroelektronisches Standardverfahren wie Diffusion, Ionenimplantation oder Epitaxie dotiert. Bei der Montage der beiden Bauteile wird die Gatestruktur 6 kopfüber mit Hilfe eines Schwenkarmes auf dem Substrat 12 positioniert, welches dabei auf einer Heizplatte gehalten wird. Mittels einer Strahlteileroptik und eines Kreutztisches werden die Bauteile lateral positioniert, bevor der Schwenkarm umgelegt wird und die Gatestruktur 6 an der gewünschten Position über dem Substrat 12 zu liegen kommt. Für die dauerhafte Fixierung hat sich die Verbindung mittels eines Zwei-Komponenten-Klebers - in der Zeichnung mit 16 bezeichnet - als die zuverlässigste, einfachste und kostengünstigste Möglichkeit heraus-

gestellt. Die Höhe h des Kleberaumes, der durch den Klebstoff ausgefüllt ist, beträgt ca. 20 μm . Nach dem Fixieren der Gatestruktur auf dem Substrat werden noch die (nicht dargestellten) Kontaktflächen der Source- und Drainbereiche der Feldeffektstrukturen und die Gateelektrode kontaktiert und z.B. an eine in Fig. 6 dargestellte Sensorschaltung angeschlossen.

Bei dem in Fig. 1 dargestellte Gassensor sind die Kanäle 3, 3' in jedem der Feldeffektstrukturen RefFET und MeßFET durch eine Guardelektrode 10 vor elektrischen Störeinflüssen geschützt, die jeweils im Bereich des Luftspalts 4, 4' auf die Passivierungsschicht 2 aufgebracht ist und in dieser Ebene den Kanal 3 bzw. 3' umschließt. Der kleinste Abstand d zwischen den Kanalbereichen 3, 3' und den Guardelektroden 10 beträgt mindestens 5, vorzugsweise 10 μm , damit die Guardelektrode keine Steuerung auf den Kanal 3, 3' ausübt.

Fig. 5 zeigt eine Draufsicht auf einen der Transistoren RefFET oder MeßFET. Die gezeigte Feldeffektstruktur hat die Besonderheit, daß der Kanal 3 nicht geradlinig zwischen Drain- und Sourcebereichen verläuft, sondern mäanderförmig. Hierdurch wird das Weite-zu-Länge-Verhältnis W/L des Transistors bei gleicher Gesamtbaugröße vergrößert und dadurch das Sensorsignal erhöht. Bei einer Kanallänge L von 0,2 μm und einer durch die Mäanderung vergrößerten Kanalweite von 2 mm ergibt sich beispielsweise ein Verhältnis W/L von 10'000.

Der Kanalbereich 3 ist in einem Abstand von 10 μm als ganzes von einer Guardelektrode 10 umgeben. Die Guardelektrode ist hier in der Draufsicht als durchgehendes Rechteck dargestellt, selbstverständlich sind aber auch andere Konfigurationen wie z.B. ein offener Ring oder mehrere einzelne Elektroden möglich.

Betrieben wird der dargestellte SGFET mit einer Sensorschaltung, deren Prinzip in Fig. 6 gezeigt ist. Die durchbrochen gezeichneten Gates des RefFET und des MeßFETs symbolisieren den hybriden Aufbau des Gassensors mit Luftspalt. Mit dieser Schaltung arbeitet der Gassensor im sogenannten Feedback-Betrieb, d.h. daß der Drainstrom I_{DS} bei konstanter Drainspannung U_{DS} von z.B. 100 mV durch eine Nachregelung der Gatespannung U_G konstant gehalten wird, z.B. auf ca. 100 μA . Hierfür werden die Drainströme I_{DS} des RefFETs und des MeßFETs jeweils in einem I/U-Wandler in eine äquivalente Spannung umgewandelt und die beiden Spannungen in einem Integrator verglichen. Ggf. werden die beiden Spannungen vor dem Vergleich unterschiedlich skaliert.

Der Integrator regelt immer dann die Gatespannung (in der Regel liegt an beiden Transistoren die gleiche Gatespannung an) nach, wenn sich eine der beiden Eingangsspannungen aus den I/U-Wandlern ändert. Er hört auf zu regeln, wenn die Eingangsspannungen wieder gleich sind. Die Größe der nachgeregelten Gatespannung ΔU_G wird als Sensorsignal ausgegeben.

Bei einer Temperaturänderung ändern sich die Ströme I_{DS} des RefFETs und des MeßFETs in gleicher Weise, womit sich auch beide Eingangsspannungen des Integrators proportional zueinander ändern. Der Integrator wird also nicht aktiv, die Gatespannung wird nicht nachgeregelt und somit kein Sensorsignal ausgegeben. Das Sensorsignal ist damit nicht temperaturabhängig. Bei Beaufschlagung mit einer zu detektierenden Substanz ändert sich nur der Drainstrom I_{DS} des MeßFETs und damit die zugehörige Eingangsspannung am Integrator, und dieser regelt jetzt die Gatespannung solange nach, bis im Kanal wieder der ursprüngliche Strom fließt.

In den physikalischen Größen der o.g. Formeln ausgedrückt, kann eine Änderung des Kontaktpotentials um $\Delta\phi$ als eine Verschiebung der Einsatzspannung U_T angesehen werden. Damit der Drainstrom konstant gehalten werden kann, muß die Gatespannung um einen Wert ΔU_G nachgeregelt werden, wodurch sich für diesen

$$I_{DS} = \mu C W/L ((U_G + \Delta U_G) - (U_T + \Delta\phi)) U_{DS} = \text{Konst.}$$

ergibt.

Ändert sich bei Gasbeaufschlagung das Kontaktpotential der sensitiven Schicht um $\Delta\phi$, so kann diese direkt anhand der Änderung der Gatespannung

$$\Delta U_G = \Delta\phi$$

gemessen werden.

Eine entsprechende Nachregelung der Gatespannung ist selbstverständlich auch bei einem Gassensor ohne ReferenzFET möglich, hierbei entfällt die eine Hälfte der dargestellten Schaltung. Die Gatespannung U_G und damit das Sensorsignal wird einfach immer dann nachgeregelt, wenn sich der Drainstrom im MeßFET ändert. Auch ohne die

Nachregelung kann der Sensor durch das Auslesen des sich ändernden Drainstromes I_{DS} betrieben werden.

Fig. 7 zeigt einen derartigen erfindungsgemäßen Gassensor mit nur einer Feldeffektstruktur, und gegenüber Fig. 1 leicht abgewandelten Ausbildungen der Guardelektrode 10. Auch in diesem Beispiel liegt die Gatestruktur auf einer Passivierungsschicht 2 eines Substrats 12 auf, wobei der Luftspalt 4 wiederum durch eine Vertiefung in der Passivierungsschicht 2 realisiert ist. In den Seitenwänden 18 der Vertiefung, die in etwa entlang der Grenzen zwischen Kanal und Source- und Drainbereichen verlaufen, ist eine Stufe 20 ausgebildet, auf der die Guardelektrode 10 angeordnet ist. Die Stufe dient, ebenso wie die laterale Beabstandung vom Kanal im Beispiel der Fig. 1, dazu, den Störeinfluß der Guardelektrode auf den Kanal 3 zu minimieren. Bei der Ausführungsform der Fig. 7b ist die Guardelektrode 10 als höchste Schicht auf der Feldefektstruktur prozessiert und reicht daher bis zur sensitiven Schicht 8 hinauf und schützt damit auch diese vor störenden Ladungsverschiebungen. Damit sich im Luftspalt 4 möglichst kein elektrisches Störfeld und damit Kriechströme auf den Oberflächen ausbilden können, kann die Guardelektrode 10 elektrisch mit der Gateelektrode G verbunden werden. Dies trägt dazu bei, sämtliche den Luftspalt 4 umschließenden Oberflächen auf dem gleichen Potential zu halten, damit sich als einzige Potentialänderung die Austrittsleistungsänderung an der sensitiven Schicht 8 auf den Drainstrom im Kanal auswirkt. Alternativ dazu kann das Guardelektrodenpotential auf konstantem Potential, z.B. Masse, gehalten werden.

In Fig. 8 ist schematisch eine gegenüber der DE 43 33 875 C2 abgewandelte Form eines CCFETs gezeigt. Im Unterschied zur DE 43 33 875 C2 ist hier die verlängerte Gateelektrode 22 in die schraffiert gezeichnete Passivierungsschicht 2 vergraben und somit verkapselt, so daß sie weniger anfällig gegen Störeinflüsse durch die Anwesenheit von Gasen oder durch elektrische Ströme und Ladungen ist. Die Spannung der so geschützten Gateelektrode "floatet" daher weniger. Die gassensitive Schicht ist auf einem Träger darüber angebracht und durch einen Luftspalt, durch den das Gas fließt, getrennt. Der gezeigte Sensor ist mit einer sensitiven Schicht 8 aus einem platinhaltigen Material, einem Meß- und einem ReferenzFET sowie Guardelektroden 10 nach Art der Fig. 7b ausgestattet, die Anmelder behalten sich jedoch vor, den abgewandelten Aufbau des CCFET's auch unabhängig von diesen Merkmalen zu beanspruchen.

Über der Passivierungsschicht ist ein Sensordeckel 6 mithilfe von z.B. Auflagefüßchen 26 angeordnet und z.B. durch Klebstoff (nicht gezeigt) befestigt. Die Auflagefüßchen sind als Erhebungen auf dem Sensordeckel 6 ausgebildet, deren Querschnitt in der Ebene der Passivierungsschicht 2 möglichst klein ist, damit bei der Montage zwischen Auflagefüßchen 26 und Passivierungsschicht 2 keine Staubteilchen eingefangen werden, die den Abstand verändern. Die Unterseite des Sensordeckels ist im Bereich des Luftspalts 4 des MeßFETs mit einer sensitiven Schicht, z.B. Platin, und im Bereich des Luftspalts 4' des ReferenzFETs mit einer nicht-sensitiven Schicht, z.B. Titan, beschichtet. Im gezeigten Beispiel bedeckt die Titanschicht die gesamte Unterseite des Sensordeckels, so daß zwischen Platinschicht 8' und Sensordeckel 6 eine Titanschicht verläuft, die die Haftung der Platinschicht am Sensordeckel erleichtert. Die Dicke der Titanschicht beträgt z.B. 20nm, die der Platinschicht 100nm.

Die Funktionsweise des Sensors ist wie folgt: Werden an der sensitiven bzw. der nicht-sensitiven Schicht 8, 8' Gasmoleküle adsorbiert, ändert sich deren Austrittsarbeit. Die Kontaktpotentialänderung an der Schicht 8, 8' wirkt über den Luftspalt 4 hinweg auf die eingegrabene Gateelektrode 22 und wird durch die Elektrode 22 zu dem über dem Kanalbereich 3 liegenden Teil 22a der Elektrode übertragen. Da zwischen dem Teil 22a und dem Kanal 3 kein Luftspalt liegt, koppelt aber die Potentialänderung mit großer Kapazität in den Kanal 3 ein und bewirkt dadurch relative starke Änderungen im Drainstrom. Das Signal-Rausch-Verhältnis sollte deshalb mindestens so gut, wie bei der HSGFET-Variante sein. Die Berechnung und Referenzierung des Sensorsignals kann z.B. mit der in Fig. 6 gezeigten Schaltung erfolgen.

Die sog. kapazitive Einkopplung der Kontaktpotentialänderung erfolgt hierbei über eine von der Schicht 8 und der Gateelektrode 22 gebildete Kapazität, die mit einer Kapazität zwischen Gateelektrode 22 und einer dotierten Wanne 24 (genannt CC-Well) im Substrat in Reihe geschaltet ist. Durch unterschiedliche Positionierung der vergrabenen Gateelektrode 22 innerhalb der Passivierungsschicht 2 können diese beiden Kapazitäten variiert und dadurch der durch sie gebildete kapazitive Spannungsteiler unterschiedlich eingestellt werden. Durch den kapazitiven Spannungsteiler Schicht 8, Gateelektrode 22 und CC-Well 24 verliert man etwas an Signal.

An die im Substrat 12 unter dem Luftspalt 4 eindotierte Wanne 24 kann des weiteren eine Spannung U_k angelegt werden. Durch eine Änderung der Spannung U_k läßt sich die Einsatzspannung U_T des FET's verschieben, was einer Verschiebung der Strom-

Spannungs-Kennlinie des FET's gleichkommt. Dies ist in Fig. 15 beispielhaft dargestellt, in der I_{DS} gegen die Gatespannung U_G bei verschiedenen Spannung U_k an der Wanne 24 aufgetragen ist. Während U_k in 0,025 V Schritten zwischen 0 und 0,5 Volt variiert wird, verschiebt sich U_T insgesamt um ca. 15 V. Eine Änderung von U_k um etwa 25 mV bewirkt etwa eine Verschiebung der Einsatzspannung um 0,5 V. Dieser Effekt kann z.B. dazu genutzt werden, Unterschiede der Kennlinien aufgrund von technologischen Fertigungstoleranzen zwischen dem MeßFET und dem ReferenzFET oder zwischen verschiedenen Gassensoren auf den Wafers oder Chargen auszugleichen. Außerdem kann man durch die Spannung U_k an der Wanne 24 die Einsatzspannung U_T so weit verschieben, daß der FET sperrt und somit effektiv abgeschaltet ist. Er verbraucht in diesem Ruhezustand dann keinen Strom obwohl die Spannungen und Potentiale trotzdem anliegen. In diesem Betriebsmodus kann der Gassensor eingeschaltet werden und sofort messen.

Die Einstellung der Eigenschaften der Feldeffektstruktur über U_k ist außerdem dann vorteilhaft, wenn der Gassensor durch den Drainstrom I_{DS} leicht über die Umgebungstemperatur geheizt wird. Die Regelung der Heizung kann in diesem Fall leistungslos über das Gate erfolgen. Diese leichte Heizung des Gassensors - die natürlich auch bei den Ausführungsformen der Fig. 1 und 7 durchgeführt werden kann - ist besonders vorteilhaft, da sie eine Kondensation von z.B. Wasser im Luftspalt verhindert, dabei jedoch nur wenig Energie verbraucht, da die Sensortemperatur nur leicht über der Umgebungstemperatur liegen soll. Zudem arbeitet auch die o.g. Temperaturkompensation durch einen ReferenzFET noch effektiver, je geringer die Temperaturschwankungen sind. Zum Heizen des Gassensors wird ein relativ starker Drainstrom I_{DS} eingestellt. Um gleichzeitig Gase detektieren zu können und die Heizleistung zu regeln, kann bei der Ausführungsform der Fig. 8 die Kennlinie des MeßFET's durch Einstellen der Spannung U_k an der Wanne 24 so verschoben werden, daß der MeßFET trotz unterschiedlicher Source-Drain-Spannungen und Strömen mit Hilfe der Verschiebung der Einsatzspannung genauso noch auf Änderungen des Kontaktpotentials an der sensitiven Schicht anspricht. Alternativ kann der Gassensor auch so betrieben werden, daß zeitlich getaktet abwechselnd die Regelung der Heizung durchgeführt wird bzw. der Gassensor ausgelesen wird.

In Fig. 14a und b ist eine weitere Aufbauvariante des Gassensors dargestellt, bei dem die Gateelektrode gänzlich aus einem platinhaltigen Material 8 besteht, also im fertigen Sensor (Fig. 14b) kein Träger oder Gatestruktur 6 vorhanden ist. Die Platinschicht 8

liegt vielmehr direkt auf einer Passivierungsschicht 2 auf, in der zur Bildung eines Luftspaltes 4 eine Vertiefung über dem Kanal 3 des MeßFETs eingelassen ist. Eine Trägerstruktur 6 wird allerdings als Montagehilfe für die Platinschicht 8 verwendet. Hierzu wird eine Trägerstruktur 6, z.B. ein Siliziumsubstrat, mit einer Platinschicht beschichtet und auf die gleiche Weise wie eine Gatestruktur 6 auf dem Substrat 12 positioniert (Fig. 14a). Da die Platinschicht 8 auf dem Siliziumsubstrat nicht gut haftet, fällt sie von dem Träger 6 ab und kommt richtig positioniert auf der Passivierungsschicht 2 des Substrats 12 zu liegen (Fig. 14b). Der Träger 6 wird daraufhin entfernt und die Platinschicht 8 kontaktiert. Der dazugehörige Referenztransistor arbeitet in diesem Fall z.B. ohne Gate. Bevorzugte Auslesemethode wäre dann die Messung der Stromänderung von I_{DS} .

Fig. 11 und 12 demonstrieren die gute Eignung eines Gassensors mit einer Platinschicht für die Detektion von Wasserstoff. Fig. 11 zeigt das Sensorsignal U eines Gas-FETs nach Art von Fig. 1 mit einer 100nm dicken Platinschicht in Abhängigkeit von der anliegenden Wasserstoffkonzentration bei Raumtemperatur: wie man sieht, besteht im Konzentrationsbereich zwischen 0 und 2% eine annähernd logarithmische Beziehung zwischen Sensorsignal und der H_2 -Konzentration, wobei der Sensor bei geringen Wasserstoffkonzentrationen von unter 1% besonders sensitiv ist. Fig. 12 zeigt das Sensorsignal bei unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit, wodurch das zeitliche Ansprechverhalten des Sensors ersichtlich wird. Die Ansprechzeit des Sensors liegt im Bereich von wenigen Sekunden, die Abklingzeit bei ca. 30 Sekunden.

Fig. 13 zeigt die Querempfindlichkeiten der Platinschicht bezüglich der Gase NO_2 , NH_3 , CO , SO_2 , Cl_2 und O_3 , sowie die Empfindlichkeit gegenüber H_2 , bei Raumtemperatur (graue Balken) und bei $130^\circ C$ (schwarz). Aus dem Diagramm wird ersichtlich, daß eine platinhaltige Schicht als sensitive Schicht für einen Gassensor nach dem Prinzip der Austrittsarbeitsmessung zwei Gase abdecken kann: Bei Raumtemperatur ist sie sehr sensitiv und selektiv auf Wasserstoff, bei einer Temperatur von 130° zeigt sie hingegen gute Sensitivität und Selektivität zu Ozon.

Die in den Fig. 9 und 10 dargestellten Diagramme demonstrieren die guten Ergebnisse eines Sensors nach Art des Beispiels von Fig. 1 oder 7 mit einer sensitiven Schicht 8 aus Platin und ggf. einer nicht-sensitiven Schicht aus Titan hinsichtlich der Kompensierung von Feuchte- und Temperatureinflüssen. Fig. 9 zeigt eine Meßkurve des Drain-

stroms I_{DS} bei einem Gassensor nach Art des Beispiels von Fig. 7, also ohne Referenz-FET, jedoch mit Guardring, bei Feuchten zwischen abwechselnd 0% und zwischen 10 und 90%. Im Vergleich zum Stand der Technik (siehe Fig. 3) zeigt sich eine erheblich stabilere Baseline; es ist lediglich ein Ausschlag erkennbar, der durch den bekannten Effekt hervorgerufen wird, daß sich Wassermoleküle an die sensitive Schicht und/oder die Passivierungsschicht anlagern und hierdurch ein Sensorsignal bewirken. Kurve 32 zeigt demgegenüber das geschätzte (nicht gemessene) Sensorsignal eines Gassensors nach Art des Beispiels von Fig. 1, der mit Guardelektroden ausgestattet ist und zudem einen ReferenzFET mit einer nicht-sensitiven Schicht aufweist, die in etwa die gleiche Sensitivität gegenüber Feuchte wie die sensitive Schicht des MeßFETs aufweist. Durch diese Referenzierung kann das Feuchtesignal bis beinahe auf die Höhe des Rauschens unterdrückt werden.

Fig. 10 zeigt den Temperaturverlauf der Drainströme (Kanalströme) im Kanal des erfindungsgemäßen MeßFETs, Meß I_D , und des ReferenzFETs, Ref I_D , sowie die Differenz ΔI_D dieser Ströme, bei einer Gatespannung von $U_G = -1V$ und einer Drainspannung von $U_D = -200mV$, gemessen bei einem Gassensor ähnlich dem der Fig. 1. Aus der Figur wird ersichtlich, daß die Drainströme in Meß- und ReferenzFET ungefähr die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen, so daß sich durch die Verrechnung der beiden Größen die Temperaturabhängigkeit um den Faktor 20 verringern läßt.

Ansprüche

1. Gassensor, der nach dem Prinzip der Austrittsarbetsmessung arbeitet, zur Detektion von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und/oder anderen Gasen, die chemisch ähnlich zu Wasserstoff sind, wobei der Gassensor eine sensitive Schicht (8) umfaßt und durch die Adsorption von Molekülen des zu detektierenden Gases an der sensitiven Schicht die Austrittsarbeit der sensitiven Schicht (8) veränderbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß die sensitive Schicht (8) Platin aufweist.
2. Gassensor nach Anspruch 1, wobei die sensitive Schicht (8) außerdem Titan aufweist, wobei insbesondere zwischen einer platinhaltigen Schicht (8) und einem Träger (6) eine titanhaltige Zwischenschicht (8) angeordnet ist.
3. Gassensor nach Anspruch 1 oder 2, umfassend:
 - eine erste Feldeffektstruktur mit einem Kanal (3) zwischen einem Source- und einem Drainbereich (MeßFET); und
 - eine erste Gateelektrode (G), umfassend die sensitive Schicht (8), wobei durch eine Änderung der Austrittsarbeit der sensitiven Schicht (8), z.B. durch die Adsorption von Wasserstoffmolekülen an der sensitiven Schicht, der Drainstrom im Kanal (3) des MeßFETs beeinflussbar ist.
4. Gassensor nach einem der vorstehenden Ansprüche, umfassend:
 - eine zweite Feldeffektstruktur mit einem Kanal (3') zwischen einem Source- und einem Drainbereich (ReferenzFET) zur Referenzierung des Temperaturganges des Drainstroms (I_{DS}) des MeßFETs.
5. Gassensor nach Anspruch 4 mit
 - einer zweiten Gateelektrode, die eine titanhaltige Schicht (8') umfaßt, wobei durch eine Änderung der Austrittsarbeit der titanhaltigen Schicht der Drainstrom im Kanal (3') des ReferenzFETs beeinflussbar ist.

6. Gassensor nach Anspruch 2 und 5, wobei die titanhaltige Schicht (8) und die platinhaltige Schicht (8') auf einer gemeinsamen Gatestruktur (6) aufgebracht sind, die durch einen Luftspalt (4) von den Kanalbereichen (3,3') des Meß- und des ReferenzFETs getrennt ist.
- 5
7. Gassensor nach einem der Ansprüche 3-5, wobei die Gateelektrode (6) aus einem platinhaltigen Material besteht.
8. Gassensor nach einem der vorstehenden Ansprüche, welcher eine Sensorschaltung aufweist, mit der eine Differenz zwischen dem Drainstrom (I_{DS}) des MeßFETs und dem Drainstrom (I_{DS}) des ReferenzFETs, oder eine andere lineare Kombination dieser Ströme, durch eine Nachregelung des Potentials an der Gateelektrode (U_{gate}) des MeßFETs konstant haltbar ist.
- 10
9. Gassensor nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Kanal (3) des MeßFETs von einer Guardelektrode (10) zum Schutz vor elektrischen Störeinflüssen umgeben ist.
- 15
10. Gassensor nach Anspruch 4 und 9, wobei der Kanal (3') des ReferenzFETs ebenfalls von einer Guardelektrode (10) umgeben ist.
- 20
11. Gassensor nach einem der Ansprüche 9 oder 10, wobei die Gateelektrode (G) durch einen Luftspalt (4) von der Feldeffektstruktur (MeßFET, RefFET) beabstandet ist und die Guardelektrode (10) auf einer auf der Feldeffektstruktur aufgetragenen Passivierungsschicht (2) angeordnet, z.B. aufgedampft oder aufgesputtert, ist.
- 25
12. Gassensor nach Anspruch 11, wobei die Guardelektrode (10) auf einer in der Passivierungsschicht (2) eingelassenen Stufe (20) angeordnet ist.
- 30
13. Gassensor nach einem der Ansprüche 9-12, bei welchem die Guardelektrode (10) auf einem konstanten Potential (U_K) haltbar ist, oder bei welchem die Guardelektrode (10) auf dem gleichen Potential wie die Gateelektrode (G) liegt.

14. Gassensor nach einem der vorstehenden Ansprüche, welcher als Suspended Gate FET (SGFET), insbesondere als Hybrid Suspended Gate FET (HSGFET) ausgebildet ist.
- 5 15. Gassensor nach Anspruch 14, wobei die Kanäle (3,3') des Meß- und ggf. des ReferenzFETs mäanderförmig sind.
16. Gassensor nach einem der Ansprüche 1-13, welcher als Capacitive Controlled FET (CCFET) ausgebildet ist.
- 10 17. Gassensor nach Anspruch 1 oder 2, welcher als Kelvinsode ausgebildet ist.
18. Gassensor nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die platinhaltige sensitive Schicht (8) und ggf. die titanhaltige Zwischenschicht (8') als Dünnschichten
- 15 ausgebildet sind.
19. Gassensor nach einem der vorstehenden Ansprüche zur Verwendung in einer mobilen Anwendung, wie z.B. einem Kraftfahrzeug, oder in einem Tunnel.
- 20 20. Verfahren zur Detektion von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und/oder anderen Gasen, die chemisch ähnlich zu Wasserstoff sind, bei welchem die durch die Adsorption des zu detektierenden Gases an einer sensitiven Schicht bewirkte Änderung der Austrittsarbeit ($\Delta\phi_e$) gemessen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die sensitive Schicht (8) Platin aufweist.
- 25 21. Verfahren nach Anspruch 20, welches mit einem Gassensor nach einem der Ansprüche 1-20 ausgeführt wird.
22. Verfahren zur Herstellung eines Hybrid Suspended Gate FETs (HSGFETs) nach
- 30 einem der Ansprüche 1-16, umfassend die folgenden Schritte:
- (a) Herstellen einer Feldeffektstruktur (MeßFET) mit einem Kanal (3) zwischen einem Source- und einem Drainbereich;
- (b) Aufbringen einer platinhaltigen Schicht (8) auf einen Träger (6);
- (c) Aufsetzen des Trägers (6) auf die Feldeffektstruktur (MeßFET), so daß die
- 35 Platinschicht (8) dem Kanal (3) zugewandt ist und zwischen beiden ein Luftspalt (4) besteht.

23. Verfahren nach Anspruch 22, wobei der Träger (6) zum Schluß abgenommen wird und die platinhaltige Schicht (8) auf der Feldeffektstruktur (MeßFET) verbleibt.
- 5 24. Verfahren nach Anspruch 22, wobei vor dem Aufbringen der platinhaltigen Schicht (8) auf den Träger (6) eine titanhaltige Schicht (8') aufgebracht wird.
- 10 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 22-24, wobei die platin- und ggf. die titanhaltige Schicht (8,8') durch elektrochemische Abscheidung, Sputtern, reaktives Sputtern, Aufdampfen, Aufschleudern, Sublimation, Epitaxie oder Aufsprühen auf den Träger (6) aufgebracht wird.

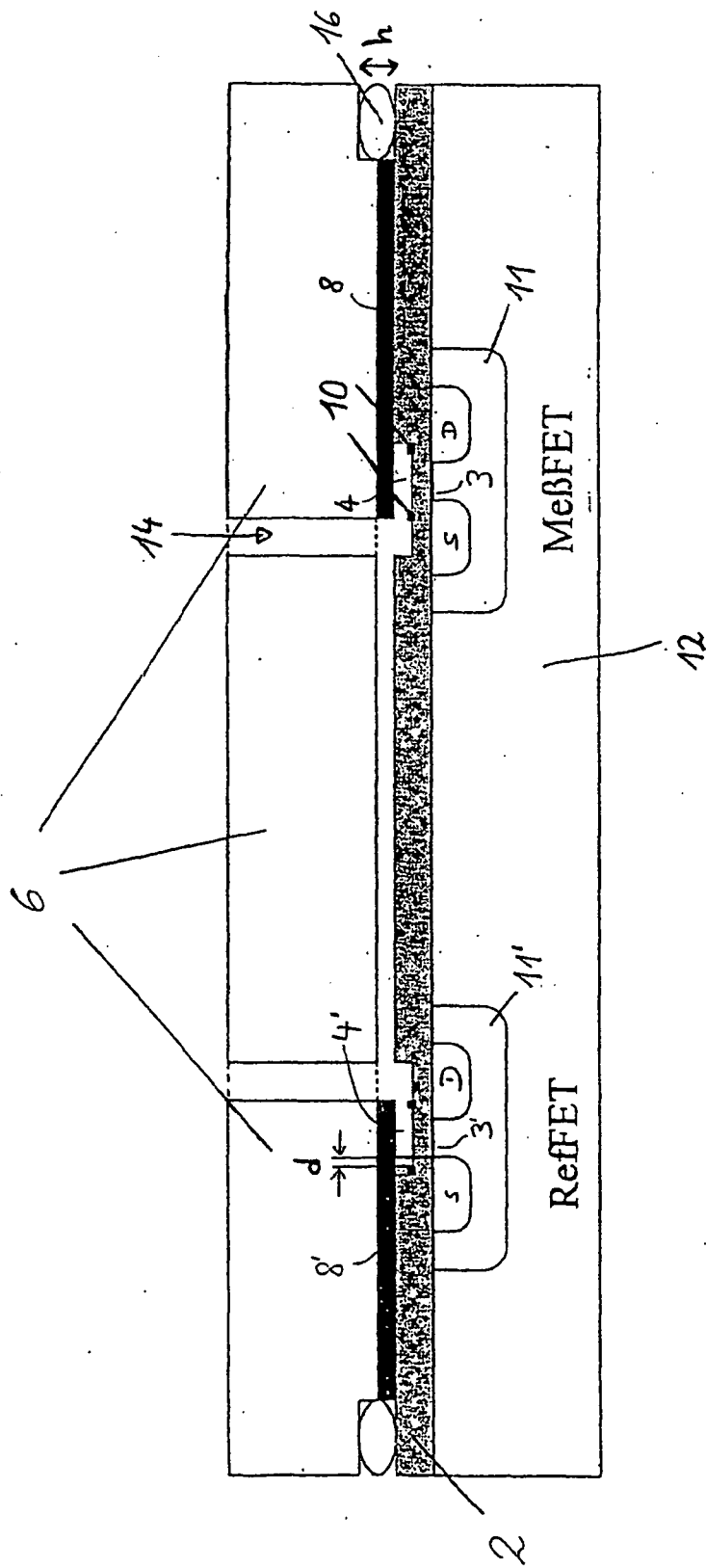


Fig. 1

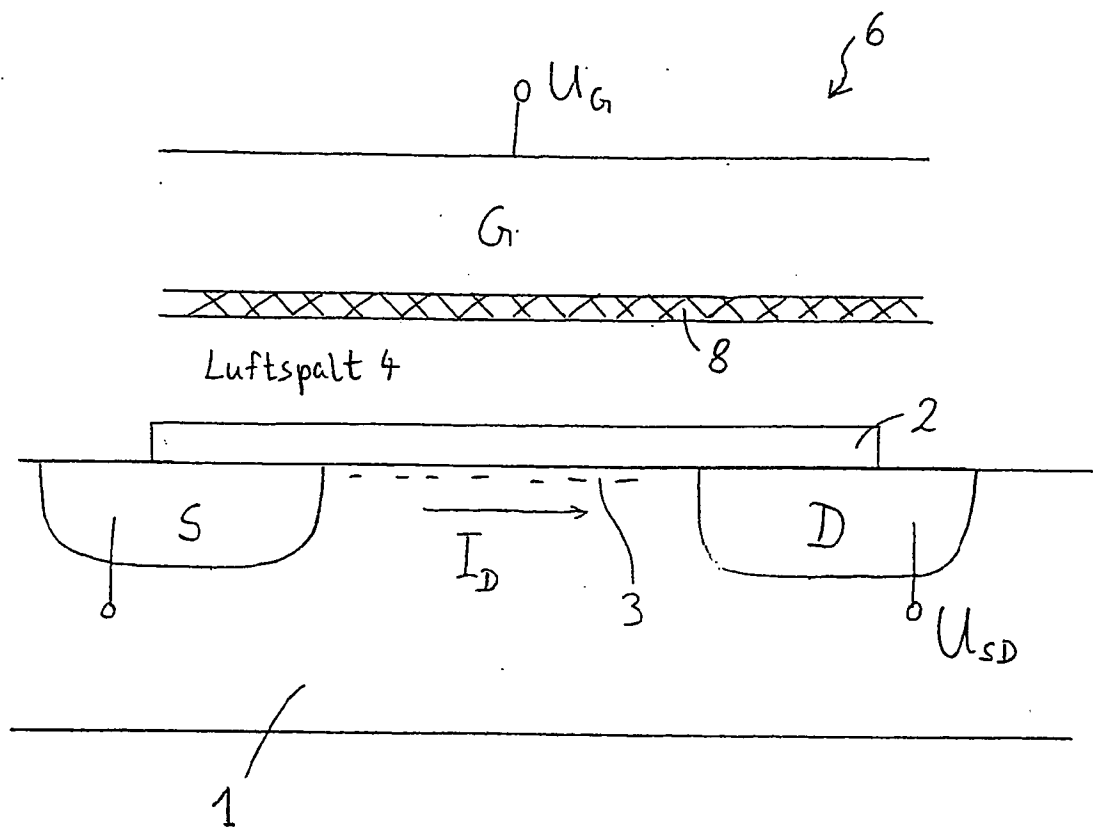


Fig. 2 (Stand der Technik)

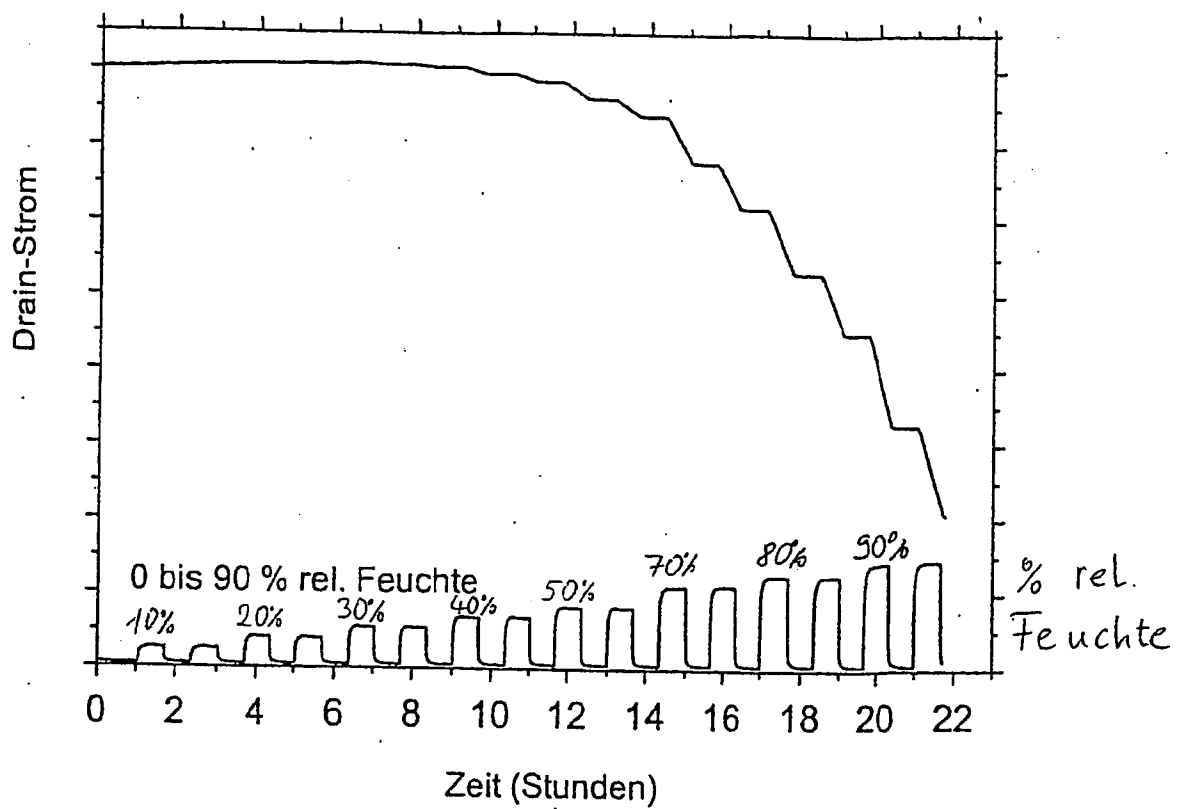


Fig. 3

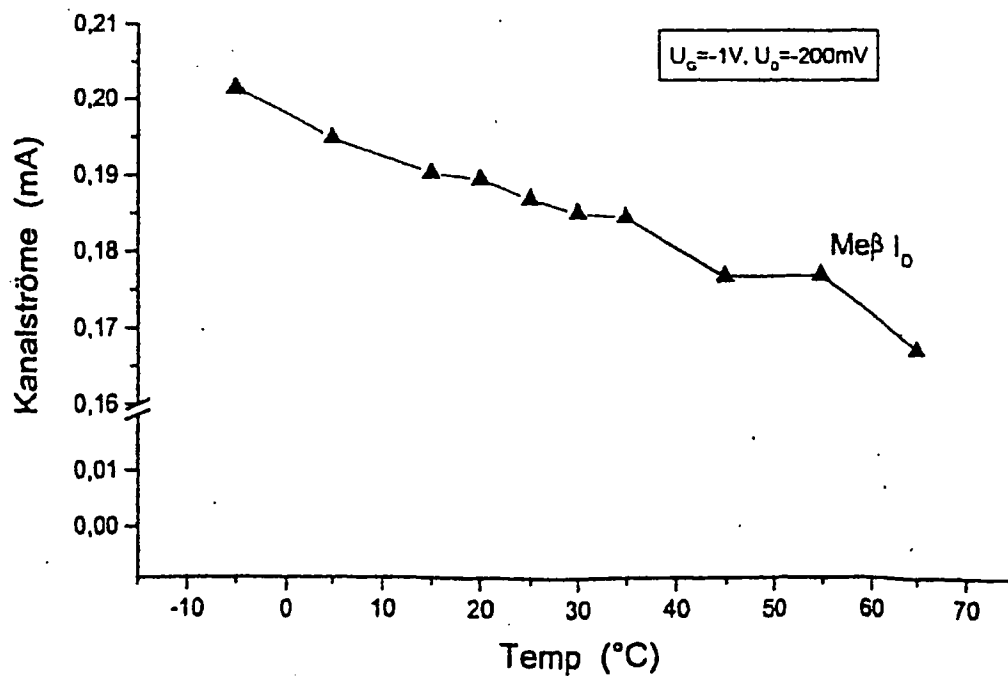


Fig. 4

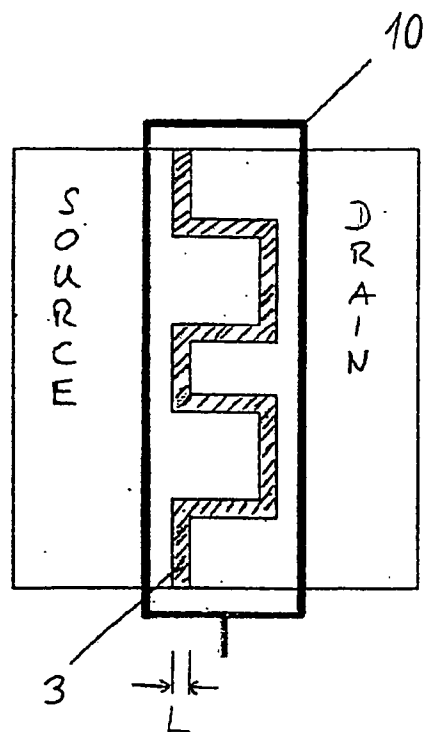


Fig. 5.

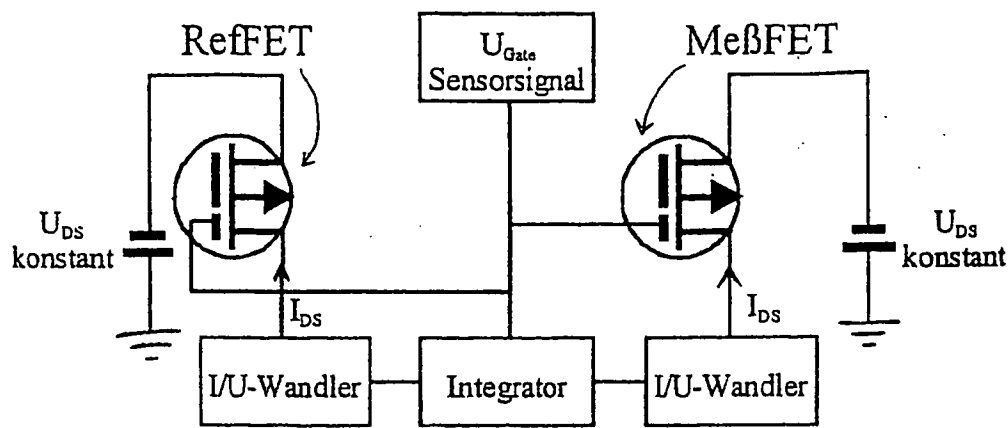


Fig. 6

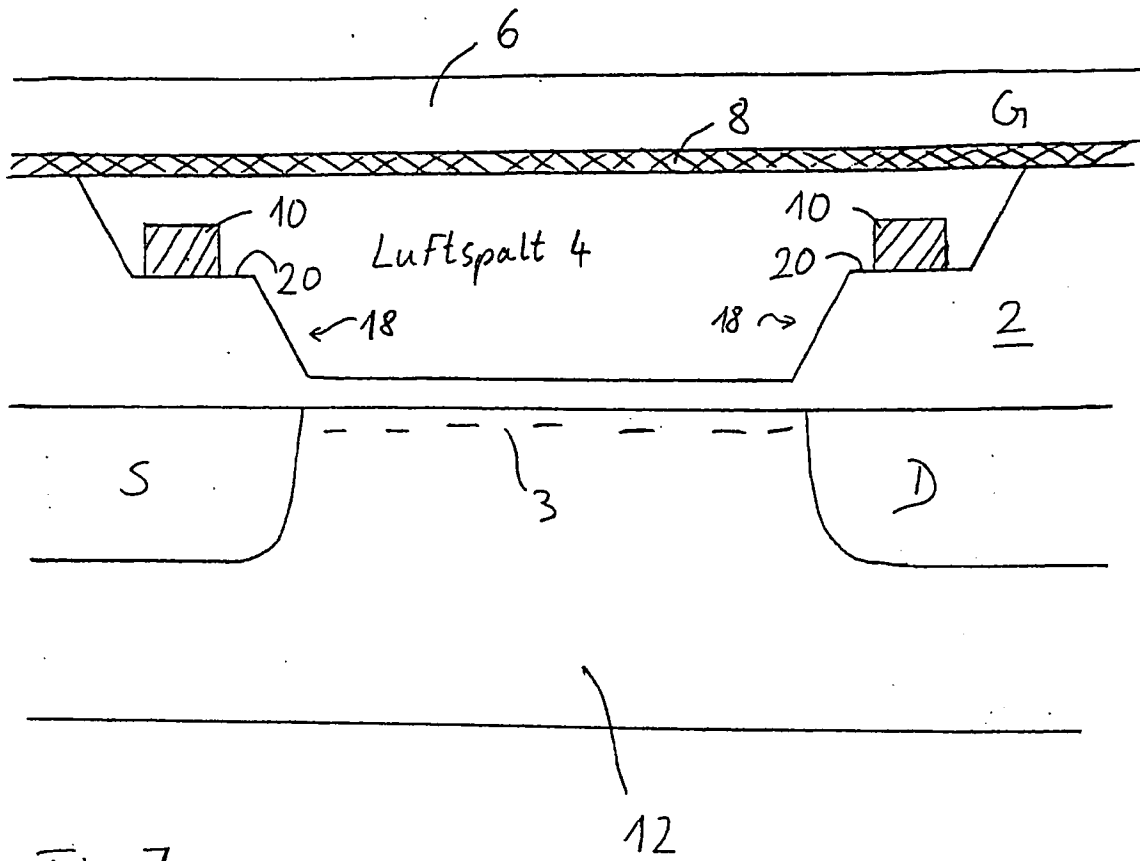


Fig. 7a

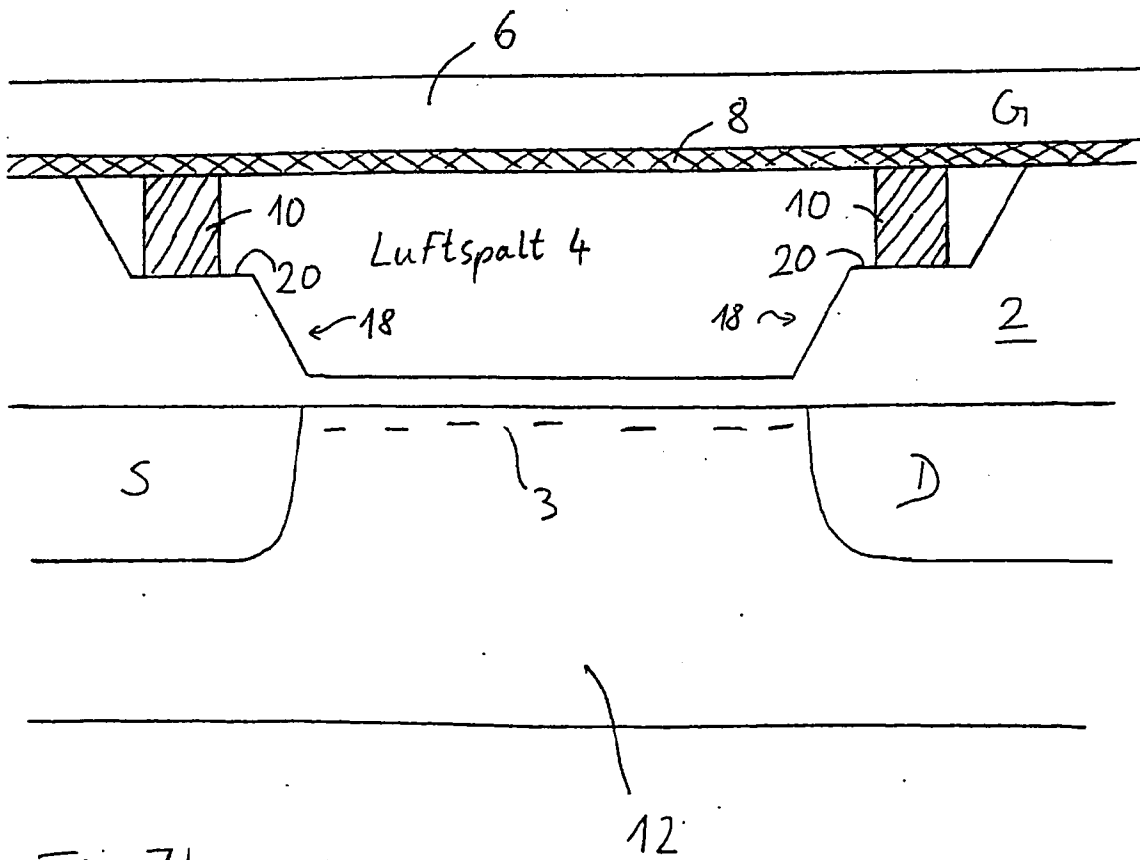


Fig. 7b

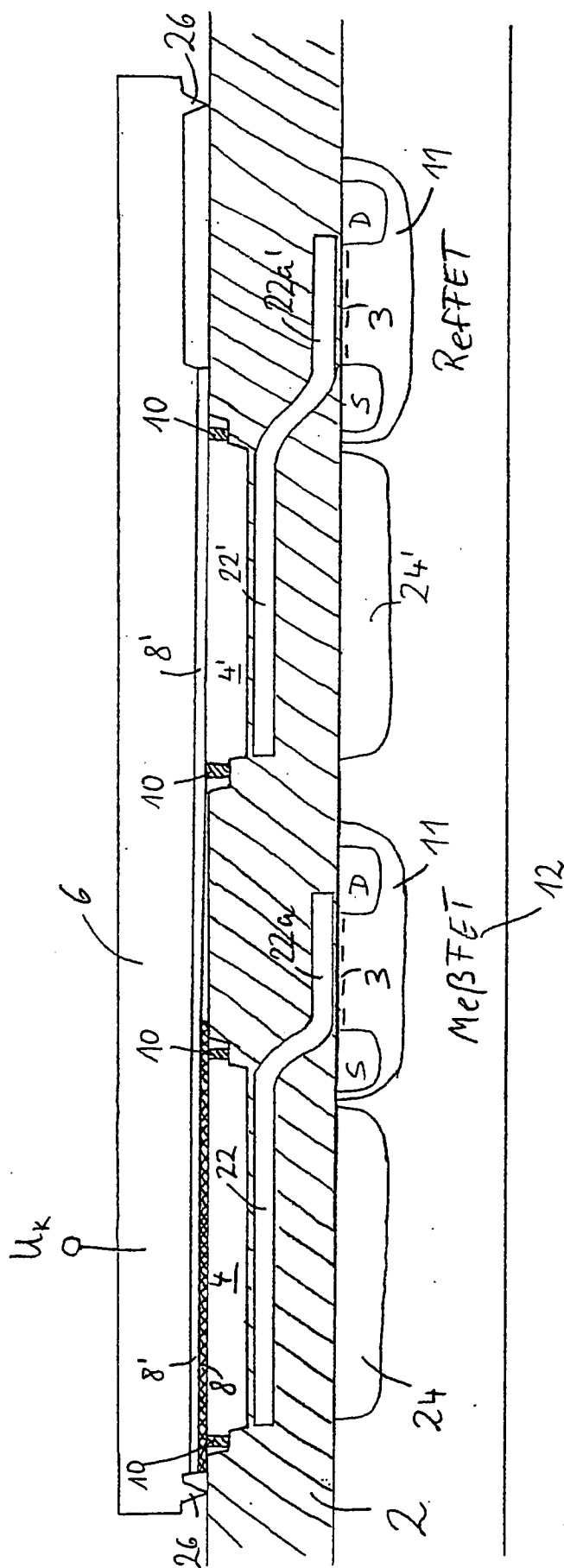


Fig. 8

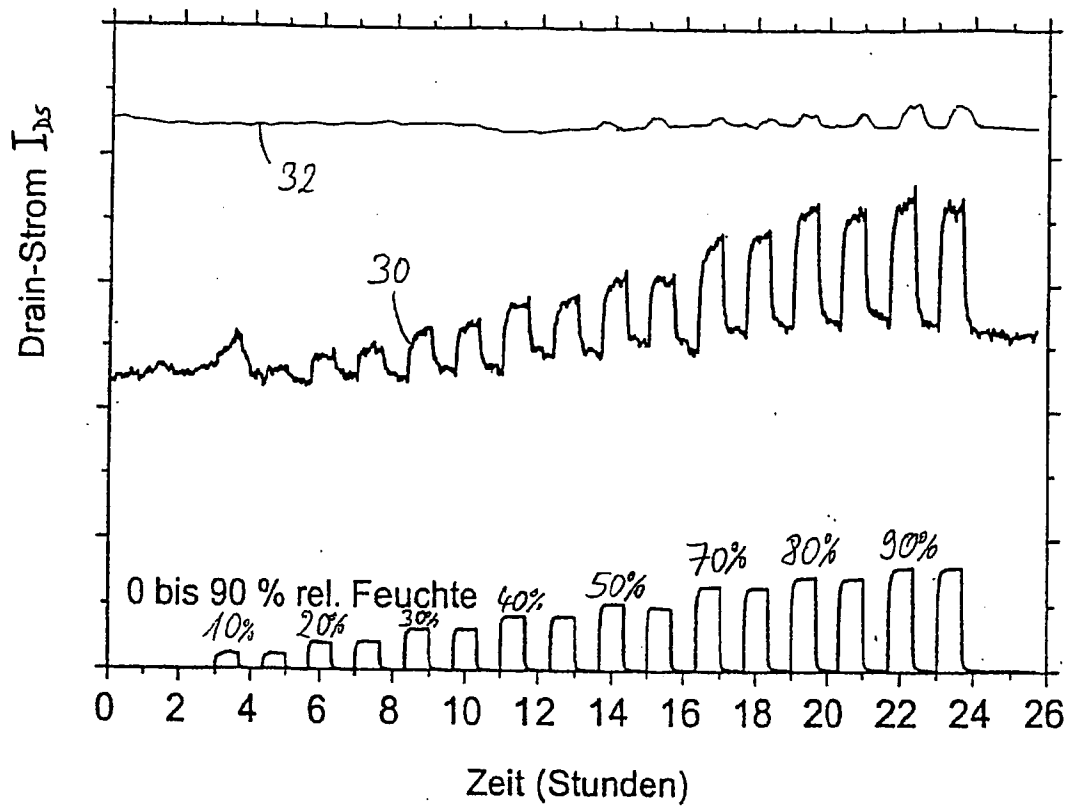


Fig. 9

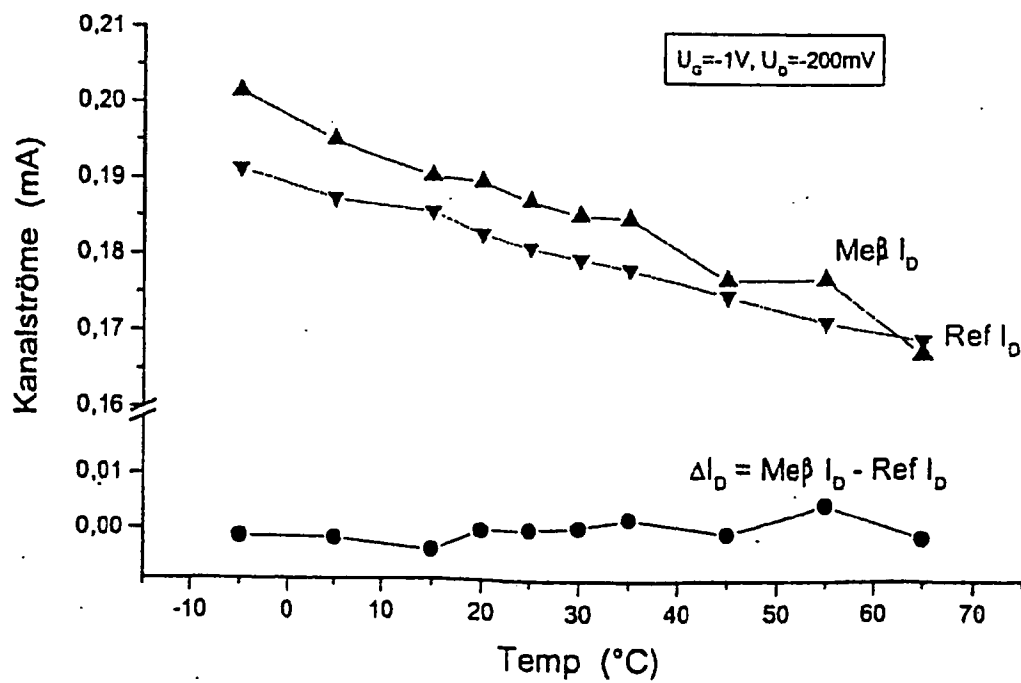


Fig. 10

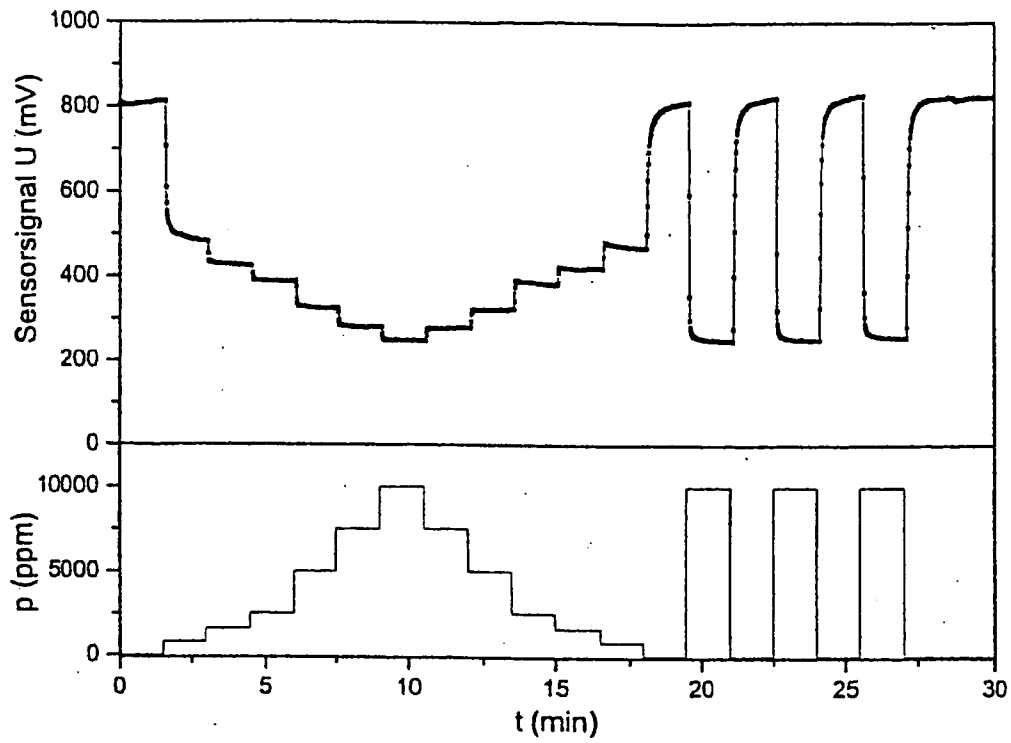


Fig. 12

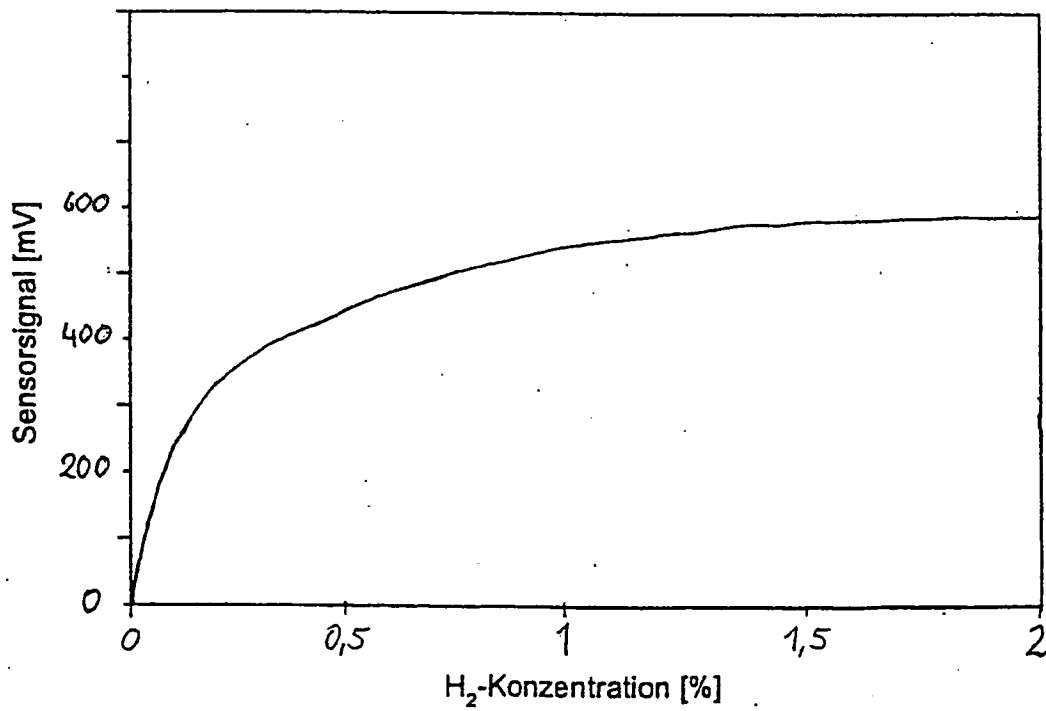


Fig. 11

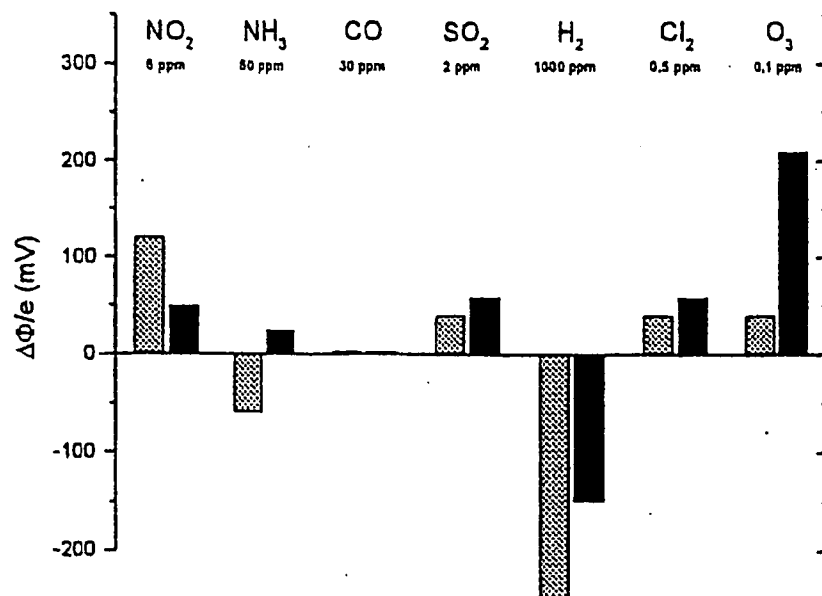


Fig. 13

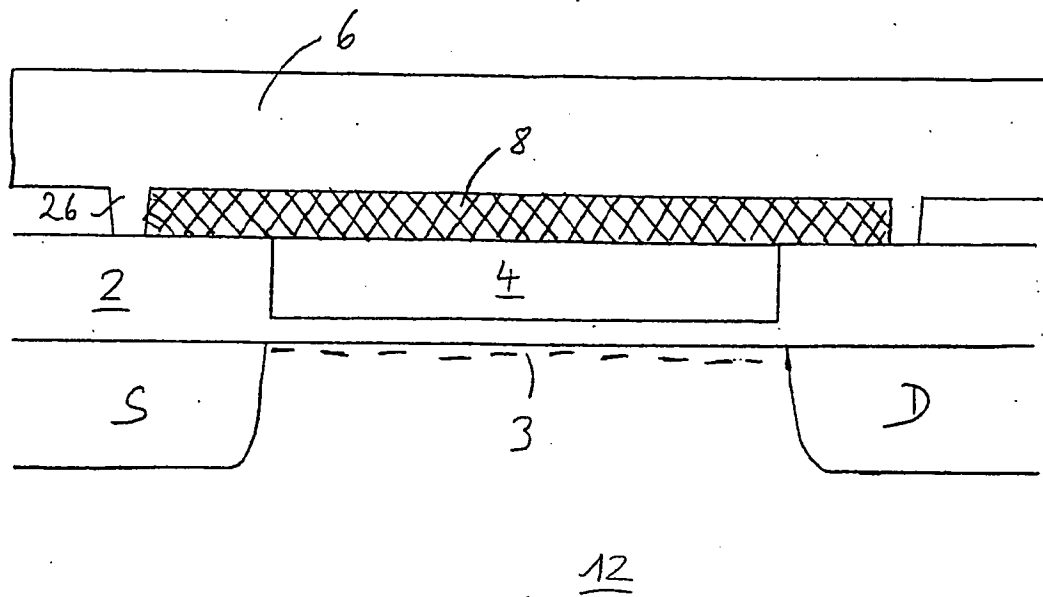


Fig. 14a

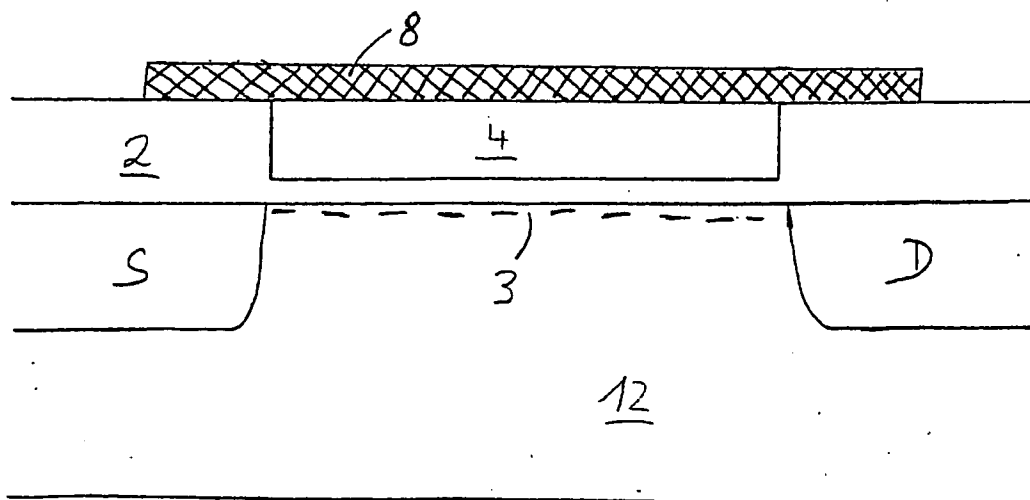


Fig. 14b

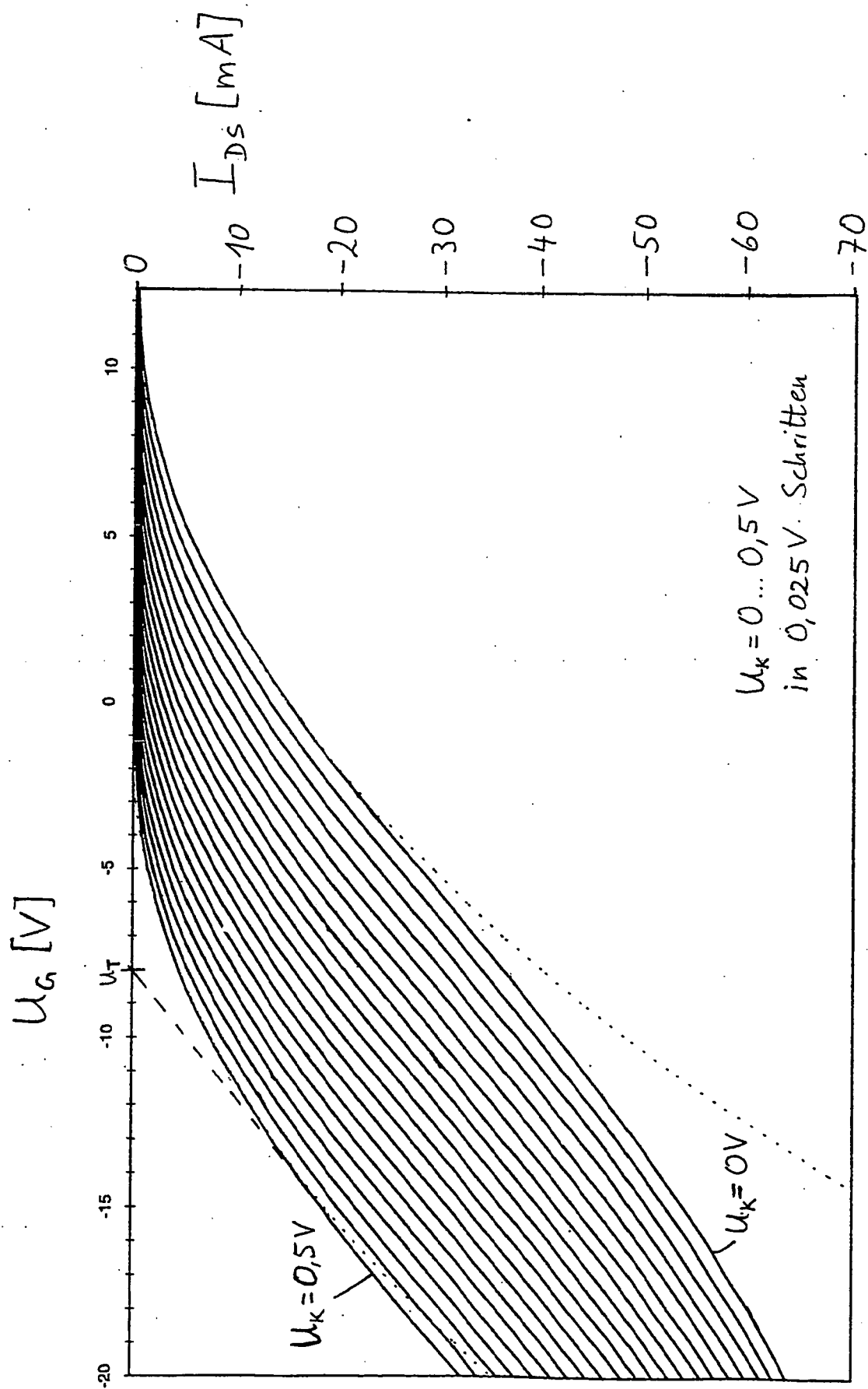


Fig. 15

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Juni 2003 (19.06.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2003/050526 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: G01N 27/414

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2002/014232

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Dezember 2002 (13.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 61 214.1 13. Dezember 2001 (13.12.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): VOIGT, Wolfgang, M. [DE/DE]; Tattenbachstrasse
6, 80538 München (DE).

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: EISELE, Ignaz [DE/DE]; Walchstadterstrasse
61, 82057 Icking (DE). ZIMMER, Martin [DE/DE];
Baumstrasse 15, 80469 München (DE).

(74) Anwälte: TURI, Michael, R., A. usw.; Samson & Partner,
Widenmayerstrasse 5, 80538 München (DE).

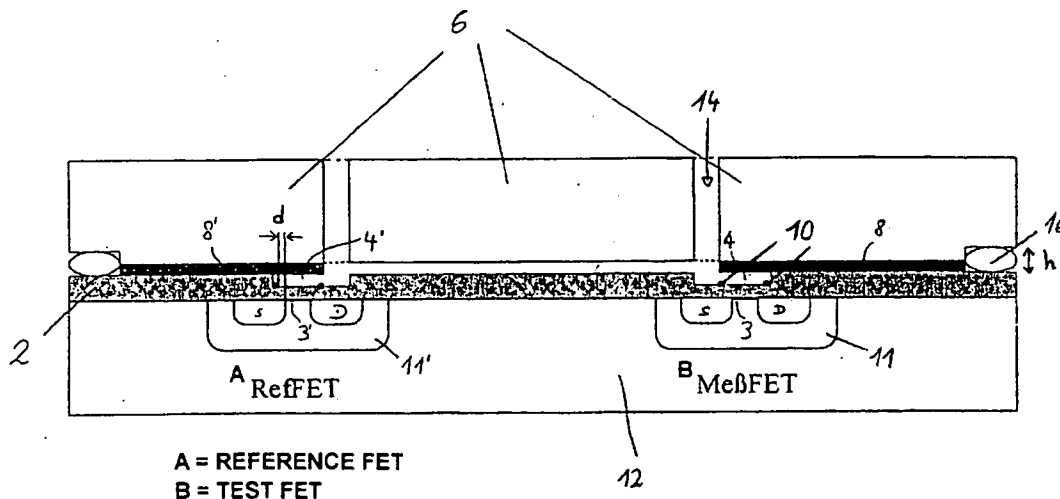
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: GAS SENSOR AND METHOD FOR THE DETECTION OF HYDROGEN ACCORDING TO THE PRINCIPLE OF
WORK FUNCTION MEASUREMENT, AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF SUCH A GAS SENSOR

(54) Bezeichnung: GASSENSOR UND VERFAHREN ZUR DETEKTION VON WASSERSTOFF NACH DEM PRINZIP DER
AUSTRITTSARBEITSMESSUNG, SOWIE EIN VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SOLCHEN GASSENSORS



A = REFERENCE FET
B = TEST FET

(57) Abstract: The invention relates to a gas sensor operating according to the principle of work function measurement for detecting hydrogen, hydrogen sulfide, and/or other gases that are chemically similar to hydrogen. The gas sensor comprises a sensitive layer (8), the work function of which is modifiable through adsorption on the sensitive layer of molecules of the gas that is to be detected. The gas sensor comprises a sensitive layer (8) containing platinum and optionally titanium. For example, an intermediate layer containing titanium is disposed between a layer containing platinum (8) and a carrier (6). The invention also relates to a method for producing such a gas sensor and a detection method corresponding thereto.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts:

4. März 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft einen Gassensor, der nach dem Prinzip der Austrittsarbeitsmessung arbeitet, zur Detektion von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und/oder anderen Gasen, die chemisch ähnlich zu Wasserstoff sind, wobei der Gassensor eine sensitive Schicht (8) umfaßt und durch die Adsorption von Molekülen des zu detektierenden Gases an der sensitiven Schicht die Austrittsarbeit der sensitiven Schicht (8) veränderbar ist. Der Gassensor umfaßt eine sensitive Schicht (8), die Platin und ggf. Titan aufweist. Beispielsweise ist zwischen einer platinhaltigen Schicht (8) und einem Träger (6) eine titanhaltige Zwischenschicht (8') angeordnet. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Herstellen eines derartigen Gassensors und ein entsprechendes Detektionsverfahren.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01N27/414

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 42 39 319 A (EISELE IGNAZ PROF DR ;FLIETNER BERTRAND DIPL PHYS (DE); DOLL KARL) 8 April 1993 (1993-04-08) cited in the application column 3, line 23-42	1,2,17, 20
Y		3-16,18, 19,21-25
Y	EP 0 947 829 A (SIEMENS AG) 6 October 1999 (1999-10-06) paragraph '0018!; claim 5	3-16,18, 19,21-25
X	EP 1 103 809 A (SIEMENS AG) 30 May 2001 (2001-05-30) column 3, line 42-45 column 5, line 41-44	1,2
A		15
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 September 2003

Date of mailing of the international search report

23/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brison, 0

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 671 852 A (PYKE STEPHEN C) 9 June 1987 (1987-06-09) column 5, line 40 -column 6, line 32	1,2
A	-----	7
X	ZIMMER M ET AL: "Gold and platinum as ozone sensitive layer in work-function gas sensors" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 80, no. 3, 1 December 2001 (2001-12-01), pages 174-178, XP004311805 ISSN: 0925-4005 paragraphs '03.2!', '3.2.1!; figure 9	1,2,20
X	EISELE I ET AL: "Low power gas detection with FET sensors" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 78, no. 1-3, 30 August 2001 (2001-08-30), pages 19-25, XP004297630 ISSN: 0925-4005 page 21, paragraph 3.1	11,20
A	-----	19
A	DE 43 33 875 A (GERGINTSCHEW ZENKO DIPL ING ;SCHIPANSKI DAGMAR (DE); KORNETZKY PET) 6 April 1995 (1995-04-06) cited in the application claims 1,6	9,10,16
X	EISELE I ET AL: "Work function based field effect devices for gas sensing" COMMAD 2000 PROCEEDINGS, IEEE, 6 December 2000 (2000-12-06), pages 285-291, XP010596262 Piscataway, NJ, USA paragraph '0B.4! page 290, line 1-7	1
X	DE 198 49 932 A (SIEMENS AG) 11 May 2000 (2000-05-11) abstract column 5, line 51-57; figure 3	1,20
A	DE 198 14 857 A (SIEMENS AG) 14 October 1999 (1999-10-14) cited in the application column 3, line 18-25 column 4, line 6-14	1,3,9,10

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4239319	A	08-04-1993	DE 4239319 A1	08-04-1993
EP 0947829	A	06-10-1999	EP 0947829 A1	06-10-1999
EP 1103809	A	30-05-2001	DE 19956744 A1 EP 1103809 A1	07-06-2001 30-05-2001
US 4671852	A	09-06-1987	NONE	
DE 4333875	A	06-04-1995	DE 4333875 A1	06-04-1995
DE 19849932	A	11-05-2000	DE 19849932 A1 AU 1769400 A WO 0026656 A1	11-05-2000 22-05-2000 11-05-2000
DE 19814857	A	14-10-1999	DE 19814857 A1 WO 9951976 A1	14-10-1999 14-10-1999

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G01N27/414

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 GOIN

Beherachtete aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 42 39 319 A (EISELE IGNAZ PROF DR ;FLIETNER BERTRAND DIPL PHYS (DE); DOLL KARL) 8. April 1993 (1993-04-08) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 23-42	1,2,17, 20
Y	---	3-16;18, 19,21-25
Y	EP 0 947 829 A (SIEMENS AG) 6. Oktober 1999 (1999-10-06) Absatz '0018!; Anspruch 5	3-16;18, 19,21-25
X	EP 1 103 809 A (SIEMENS AG) 30. Mai 2001 (2001-05-30) Spalte 3, Zeile 42-45 Spalte 5, Zeile 41-44	1,2
A	---	15

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

X Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T"** Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X"** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y"** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&"** Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16. September 2003

23/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brison, O

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 671 852 A (PYKE STEPHEN C) 9. Juni 1987 (1987-06-09) Spalte 5, Zeile 40 - Spalte 6, Zeile 32	1,2
A	----	7
X	ZIMMER M ET AL: "Gold and platinum as ozone sensitive layer in work-function gas sensors" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, Bd. 80, Nr. 3, 1. Dezember 2001 (2001-12-01), Seiten 174-178, XP004311805 ISSN: 0925-4005 Absätze '03.2!', '3.2.1!; Abbildung 9	1,2,20
X	EISELE I ET AL: "Low power gas detection with FET sensors" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, Bd. 78, Nr. 1-3, 30. August 2001 (2001-08-30), Seiten 19-25, XP004297630 ISSN: 0925-4005 Seite 21, Absatz 3.1	11,20
A	----	19
A	DE 43 33 875 A (GERGINTSCHEW ZENKO DIPL ING ;SCHIPANSKI DAGMAR (DE); KORNETZKY PET) 6. April 1995 (1995-04-06) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,6	9,10,16
X	EISELE I ET AL: "Work function based field effect devices for gas sensing" COMMAD 2000 PROCEEDINGS, IEEE, 6. Dezember 2000 (2000-12-06), Seiten 285-291, XP010596262 Piscataway, NJ, USA Absatz '0B.4! Seite 290, Zeile 1-7	1
X	DE 198 49 932 A (SIEMENS AG) 11. Mai 2000 (2000-05-11) Zusammenfassung Spalte 5, Zeile 51-57; Abbildung 3	1,20
A	DE 198 14 857 A (SIEMENS AG) 14. Oktober 1999 (1999-10-14) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 18-25 Spalte 4, Zeile 6-14	1,3,9,10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4239319	A	08-04-1993	DE	4239319 A1	08-04-1993
EP 0947829	A	06-10-1999	EP	0947829 A1	06-10-1999
EP 1103809	A	30-05-2001	DE	19956744 A1	07-06-2001
			EP	1103809 A1	30-05-2001
US 4671852	A	09-06-1987	KEINE		
DE 4333875	A	06-04-1995	DE	4333875 A1	06-04-1995
DE 19849932	A	11-05-2000	DE	19849932 A1	11-05-2000
			AU	1769400 A	22-05-2000
			WO	0026656 A1	11-05-2000
DE 19814857	A	14-10-1999	DE	19814857 A1	14-10-1999
			WO	9951976 A1	14-10-1999

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.